

МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КЛАСТЕРЫ КАК НОВАЯ ОБЛАСТЬ ПРИЛОЖЕНИЯ ИДЕЙ И МЕТОДОВ ЯДЕРНОЙ ФИЗИКИ

В.О.Нестеренко

Объединенный институт ядерных исследований, Дубна

Дан обзор современного состояния физики металлических кластеров (МК). Как было недавно обнаружено, МК, представляющие собой связанные системы, состоящие из атомов некоторых металлов, имеют оболочки такого же типа, как атомы и атомные ядра. Последующие исследования выявили поразительное сходство многих свойств МК и атомных ядер (оболочки, квадрупольная деформация, деление, гигантские резонансы и др.). В результате большое число идей и методов ядерной физики, в первую очередь теоретических, может быть использовано после некоторой модификации для изучения МК. С другой стороны, МК имеют свои уникальные особенности (возможность образования систем с числом частиц до 20000, супероболочки, смешанные МК). Физика МК, находящаяся на стыке атомной и ядерной физики, квантовой химии, физики твердого тела и т.д., является весьма многообещающим направлением с точки зрения как фундаментальных результатов, так и практических приложений.

The review of metal clusters (MC) physics is presented. The MC representing the bound systems of atoms of some metals have recently been discovered to possess shells of the same type as in atoms and nuclei. Subsequent investigation has shown the striking similarities of many features of MC and nuclei: shells, quadrupole deformation, fission, giant resonances and so on. As a result, a lot of ideas and methods (first of all the theoretical ones) of nuclear structure may be applied after some modification in the MC physics. MC have also their own very specific properties, such as supershells, the opportunity to form very large clusters with the number of atoms up to 20000, mixed clusters, etc. The MC physics is relevant to many different branches (nuclear structure, atomic physics, solid body, quantum chemistry, etc.) and seems to be a very promising field for both fundamental results and practical applications.

1. ВВЕДЕНИЕ

Физика металлических кластеров в ее современном понимании возникла сравнительно недавно — в 1984 г., когда выяснилось, что атомы некоторых металлов (в первую очередь, щелочных и благородных) могут образовывать связанные системы, обладающие важной особенностью, ранее неизвестной в атомных кластерах. А именно, в экспериментах В.Д.Кнайта и др. (для натрия и калия) [1—4], а также в экспериментах

И. Катакузе и др. (для меди, серебра, золота, цезия и цинка) [5] было показано, что в МК существуют оболочки, причем с такими же магическими числами, как в атомных ядрах и атомах. Практически одновременно оболочки в МК были предсказаны теоретиком из Западного Берлина В. Экардтом [6]. Это важнейшее открытие означало, что наряду с атомом и ядром в природе существует еще одна малая по размеру связанная система, обладающая средним полем, — металлический кластер. В МК в среднем поле движутся валентные (находящиеся вне замкнутых оболочек) электроны. Ниже будет показано, что именно валентные электроны определяют многие свойства МК.

Благодаря оболочкам МК имеют ряд общих свойств не только с твердым телом, но и с атомом и ядром. Соответственно физика МК представляет собой междисциплинарную науку, находящуюся на стыке атомной и ядерной физики, а также физики твердого тела, термодинамики, кристаллографии и т.д. Такое положение является весьма многообещающим, т.к. известно, что именно на стыке различных областей чаще всего получают наиболее интересные результаты. С другой стороны, как будет показано ниже, МК по целому ряду своих свойств напоминают атомные ядра. В результате немало идей и методов (в первую очередь, теоретических) ядерной физики может быть после некоторой модификации эффективно использовано для изучения МК.

К сожалению, информация о МК разбросана по многим журналам различных направлений и часто требует специальных знаний для своего усвоения. Это заметно усложняет знакомство с МК. Имеется ряд обзоров [7-10], освещающих отдельные направления в физике МК. В обзоре [7], появившемся в 1987 г., дается хорошее представление о некоторых общих свойствах МК и способах их экспериментального получения. Однако данный обзор охватывает только первые этапы развития этой области. В [7] совершенно не представлены такие интенсивно развивающиеся сейчас направления, как гигантские резонансы в МК, супероболочки, МК с большим числом частиц и т.д. В некоторой мере может рассматриваться как обзор прекрасная работа С. Бьернхольма [8], раскрывающая взаимосвязь МК с другими типами кластеров, в частности с кластерами, построенными из атомов гелия, которые в соответствии с теоретическими предсказаниями также должны иметь среднее поле и оболочки типа ядерных. В работе [8] МК рассматриваются как своего рода переходные звенья, позволяющие проследить переход от атома к твердому телу и понять, на каком этапе кластер представляет собой уже «эмбрион» твердого тела, несущий в себе его основные свойства. В обзоре В. Кресина [9] описываются коллективные свойства МК. Изложение дается в основном на базе модифицированного метода Томаса — Ферми.

Настоящий обзор рассчитан, в первую очередь, на тех, кто практически незнаком с физикой МК, но хотел бы получить общее представление о современном ее состоянии, не вникая в детали. В этом плане настоящий обзор, в отличие от предыдущих, представляет собой своего рода простой и доступный путеводитель по основным свойствам МК и наиболее актуальным направлениям исследований в этой области. Поскольку МК имеют много общего с ядром, по ходу обзора дается постоянное сравнение свойств МК и ядра, чтобы показать, где можно применить научный багаж, накопленный в ядерной физике. Изложение ведется в форме, вполне доступной для специалиста по ядерной физике. Часть материала, представленного в данном обзоре, изложена в [10].

В разд.2 дается общее представление о МК, проводится сравнение МК с такими системами, как атом, ядро и твердое тело. В разд.3 кратко излагаются принципы получения МК в эксперименте. В разд.4 рассказывается об открытии оболочек в МК и об основных перспективах развития физики МК. Разд.5 посвящен свойствам основного состояния МК, а разд.6 — исследованию деформации в этих системах. В разд.7 рассматриваются коллективные возбуждения в МК. В разд.8 дается краткое описание больших кластеров и супероболочек.

2. НАЧАЛЬНЫЕ СВЕДЕНИЯ О МК

Как уже говорилось, МК представляют собой связанные системы, состоящие из атомов некоторых металлов. Это, в первую очередь, щелочные (литий, натрий, калий, рубидий, цезий) и благородные (медь, серебро, золото) металлы, отличительным свойством которых является то, что их валентные электроны не локализованы в пространстве (так называемые проводящие электроны). Здесь имеет место тесная аналогия с нуклонами в ядре, которые также можно рассматривать в первом приближении как свободные (как известно, длина свободного пробега нуклона в ядре порядка размера ядра).

Удобно рассматривать кластер как систему валентных электронов, находящихся в поле положительно заряженных ионов. В случае щелочных и благородных металлов при решении большого числа задач решетка положительно заряженных ионов может быть с хорошей точностью заменена однородным распределением положительного заряда по объему кластера (приближение желе). Это существенно упрощает исследования. Лучше всего данное приближение работает для натриевых кластеров. Вследствие этого, а также с учетом того, что атом натрия одновалентен (что заметно облегчает анализ данных), наибольшее количество экс-

периментальных и теоретических работ по МК посвящены именно натриевым кластерам.

Силы, благодаря которым МК представляет собой связанную систему, имеют ту же основу, что и химические силы, — а именно кулоновское взаимодействие. Однако эти силы отличаются от химических. Действительно, обычно МК составлен из атомов одного металла, причем число этих атомов может достигать сотен и тысяч. С другой стороны, известно, что за счет химических сил атомы одного и того же металла удастся связать только в простейшие (например, двухатомные) молекулы. Не вдаваясь в детали, природу сил, связывающих атомы в МК, можно упрощенно продемонстрировать на примере сил Ван-дер-Ваальса. Вид последних легко получить, если представить кулоновское взаимодействие между нейтральными атомами как взаимодействие между диполями (электрон — положительно заряженный ион) [11]. Силы Ван-дер-Ваальса являются притягивающими. В отличие от химических сил, экспоненциально спадающих с расстоянием, силы Ван-дер-Ваальса имеют радиальную зависимость $1/R^6$, т.е. являются более дальнедействующими, чем химические силы.

Валентные электроны являются важнейшей частью МК. Именно они определяют многие их свойства. В подтверждение этому можно привести оценку [8], следующую из соотношения неопределенностей:

$$\Delta x \Delta p \geq \hbar. \quad (1)$$

Выражение (1) дает нижние оценки для импульса и энергии частицы в системе: $\Delta p = \hbar/\Delta x$ и $\Delta E = (\Delta p)^2/2m$ соответственно. Рассмотрим для примера нейтральный кластер, состоящий из 20 атомов натрия и имеющий диаметр $11,5 \text{ \AA}$ ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ м}$). Валентные электроны и положительно заряженные ионы сосредоточены внутри кластера и, следовательно, и для тех, и для других $\Delta x \leq 11,5 \text{ \AA}$. Однако массы электронов и ионов существенно различаются. Поэтому окончательно имеем:

$$\text{— для электронов } \Delta E_e \geq 0,16 \text{ эВ,}$$

$$\text{— для ионов } \Delta E_i \geq 0,04 \cdot 10^{-4} \text{ эВ.}$$

Температура в кластере составляет от 300 до 800 К, что соответствует интервалу $kT = 0,03+0,08 \text{ эВ}$. Отсюда видно, что энергия квантового движения ионов пренебрежимо мала по сравнению с температурой, т.е. ионы должны вести себя как классические частицы. Наоборот, $\Delta E_e > kT$. Поэтому поведение кластера как квантового объекта будет определяться именно валентными электронами.

Интересно сравнить свойства МК со свойствами атома, атомного ядра и объемного твердого тела. Такое сравнение помогает понять, почему МК имеет наибольшее сходство именно с атомным ядром.

МК — атом

Сходство. В обеих системах основное взаимодействие — кулоновское.

Различия. а) Атом ведет себя как квантовый газ: при переходе от легких атомов к тяжелым объем атома меняется мало, а плотность его нарастает. Наоборот, увеличение числа частиц в МК приводит к увеличению объема МК, но почти не меняет его плотность. б) В атоме положительный заряд сосредоточен в центре, а в МК распределен достаточно равномерно по всему объему.

МК — атомное ядро

Сходство. а) И валентные электроны в МК, и нуклоны в ядре можно рассматривать в первом приближении как свободные частицы. Также в обеих системах: б) плотность практически не меняется с ростом числа частиц; в) заряд распределен относительно равномерно по объему; г) большую роль играют поверхностные эффекты; д) имеет место квадрупольная деформация в случае незаполненных оболочек.

Различия. а) Разные типы взаимодействия. б) Ядро всегда имеет положительный заряд, а МК может быть как заряженным, так и нейтральным. в) В МК, по крайней мере в малых и средних, пренебрежимо мало спин-орбитальное взаимодействие. г) Пока нет однозначных указаний на существование спаривания в МК.

МК — объемное твердое тело

Сходство. Имеется тесная связь между свойствами МК и соответствующего твердого тела. Эта связь прослеживается в таких характеристиках, как частота дипольных колебаний, поляризуемость, потенциал ионизации и др. Она обусловлена тем, что кластер, как малая часть твердого тела, сохраняет его некоторые важнейшие свойства. Например, плотность атомов в МК и соответствующем твердом теле практически одинакова.

Различия. а) МК — малая по размеру система по сравнению с твердым телом. Именно поэтому МК обладает целым рядом свойств, отсутствующих в твердом теле (оболочки, деформация, деление, большая роль поверхностных эффектов и т.д.).

б) Геометрия расположения ионов в МК существенно отличается от ионной решетки твердого тела (см., например, [12]). Она претерпевает сложную эволюцию по мере увеличения числа атомов в кластере, начиная с большого разнообразия форм для малых кластеров и кончая,

при достаточно большом числе атомов в кластере, ионной решеткой кубического типа, как в твердом теле.

в) Как уже говорилось выше, силы, связывающие атомы в кластере, отличаются от обычных химических.

Специфические особенности МК:

МК может рассматриваться как малая металлическая капля. Поэтому в заряженных МК заряд распределен по поверхности. Для МК имеет место эффект экранировки. Если поместить МК в постоянное однородное электрическое поле, то вследствие перераспределения заряда МК будет вести себя как диполь.

МК могут содержать намного больше атомов, чем атомы — электронов и ядра — нуклонов.

МК могут быть смешанного типа, т.е. составленными из атомов разных элементов.

Из вышесказанного видно, что МК представляют собой систему, которая, с одной стороны, имеет немало общего с атомом, ядром и твердым телом, а с другой — обладает целым рядом своих специфических особенностей. Для наших целей наиболее важно, что благодаря некоторым своим свойствам (наличие свободных валентных электронов, постоянство плотности, равномерное распределение заряда, роль поверхностных эффектов и т.д.) МК очень напоминают ядро. В результате целый ряд идей и моделей, развитых в ядерной физике, может быть эффективно использован при изучении МК.

Приведем характерные значения некоторых физических величин для МК. Радиус МК дается выражением

$$R = r_{WS} N^{1/3}. \quad (2)$$

Здесь N — число атомов в кластере; r_{WS} — радиус Вигнера — Зейтца, определяемый по формуле $n^+ = (4/3\pi r_{WS}^3)^{-1}$, где n^+ — плотность атомов в твердом теле. Для натрия, например, $r_{WS} = 3,93$ а.е. (здесь и далее используются атомные единицы длины: $1 \text{ а.е.} = \hbar^2/m_e^2 = 0,529 \text{ \AA}$ и энергии: $1 \text{ а.е.} = 2 \text{ Ry} = 27,2 \text{ эВ}$). В соответствии с (2) радиусы натриевых кластеров с $N = 20+200$ будут находиться в интервале $5,6+12,2 \text{ \AA}$.

Энергия связи валентного электрона в нейтральном кластере составляет в среднем несколько электронвольт. МК в основном состоянии (при температуре $T = 0 \text{ K}$) предполагаются стабильными. Экспериментальных данных по временам жизни МК в основном состоянии пока нет. Рас-

четы для главного канала распада нейтральных кластеров — испарения атомов указывают на стабильность МК при $T = 0$ К (см., например, [12]). Данный вопрос, вообще говоря, нетривиален, поскольку МК могут кардинально менять свои свойства при низкой температуре (см. разд.8).

3. ПОЛУЧЕНИЕ МК В ЭКСПЕРИМЕНТЕ

Имеется много различных методик получения как свободных МК, так и МК, имплантированных в матрицу. Эти методики описаны в обзоре [7] и ряде других работ (см., например, [13, 14]). Каждая методика имеет свои преимущества в зависимости от поставленной задачи (тип МК, его размеры, какие экспериментальные характеристики снимаются на выходе, в каких реакциях исследуется МК и т.д.). Здесь же мы представим только краткую схему получения МК и измерений для них в эксперименте.

В наиболее простом варианте экспериментальная установка включает в себя: 1) источник МК, 2) систему, ионизирующую пучок (например, ультрафиолетом), 3) квадрупольный масс-анализатор (детекторная система Дейли), определяющий по отклонению ионизированных МК в магнитном поле их массу и, соответственно, число атомов в МК. Длина пробега пучка обычно порядка двух метров.

Рассмотрим в качестве примера источник МК со сверхзвуковым потоком через узкое сопло (supersonic nozzle source) [7]. В данном источнике пары металла, например натрия, смешиваются с инертным газом. Регулируя температуру и давление, полученную смесь доводят до состояния типа «перенасыщенный пар» и затем выпускают через узкое (0,0076 см) сопло в вакуум. Происходящее при этом резкое расширение и охлаждение смеси вызывает процесс типа конденсации, который и приводит к образованию МК. Температура МК при этом достаточно низкая, вследствие чего пучок МК хорошо сфокусирован.

В других вариантах МК получают испарением материала, облучая его поверхность лазером или пучком тяжелых ионов (например, Ag^+ с энергией 10 кэВ). На начальном этапе содержание МК разного размера в пучке сравнительно одинаково. Однако в конце пробега вследствие интенсивного испарения атомов из МК ситуация резко меняется. Поскольку скорость испарения зависит от энергии связи атомов и поэтому, например, заметно различается для МК с открытыми и заполненными оболочками, то на выходе пучка распределение МК в зависимости от числа атомов N уже существенно неравномерно. Заметим, что современная экспериментальная аппаратура позволяет довольно точно определять число атомов в кластере даже для МК больших размеров.

4. ОБНАРУЖЕНИЕ ОБОЛОЧЕК В МК. ОТКРЫВАЮЩИЕСЯ ПЕРСПЕКТИВЫ

Как уже говорилось во введении, решающим фактором в современном развитии физики МК явилось открытие в них оболочек, имеющих те же магические числа, что в ядрах и атомах [1—5]. На рис.1,а представлен так называемый «abundance spectrum», характеризующий относительное содержание натриевых кластеров в пучке в зависимости от числа атомов в них [15]. На рис.1,б показана функция

$$\Delta_2(N) = E(N + 1) + E(N - 1) - 2E(N), \quad (3)$$

характеризующая относительное изменение энергии связи $E(N)$ системы, содержащей N атомов, по сравнению с системами с числом атомов $N - 1$ и $N + 1$ (энергия связи рассчитывалась для потенциала Нильссона). Как известно, величина $\Delta_2(N)$ чувствительна к наличию щели в одночастичном спектре и имеет пик для относительно стабильных систем.

Из рис.1 видно, что МК с $N = 8, 20, 40$ и 58 резко выделяются. Эти кластеры намного стабильнее, чем их соседи. Следовательно, числа $N = 8, 20, 40$ и 58 можно рассматривать как магические. При этом чрезвычайно важно, что данные магические числа совпадают с теми, что имеются в ядре и атоме (некоторое их отличие от ядерных, начиная с $N = 58$, объясняется тем, что в МК, как и в атоме, спин-орбитальное взаимодействие пренебрежимо мало). Совпадение магических чисел свидетельствует о том, что МК имеют такое же среднее поле, как в атомах и ядрах. В среднем поле движутся валентные электроны, которые в данном приближении рассматриваются как невзаимодействующие между собой. Проявление указанных выше оболочек наблюдается также в экспериментах по измерению потенциала ионизации [4] и статической электрической поляризуемости [3] МК.

Отметим, что и раньше были известны кластеры со своими наборами магических чисел [8]. Например, кластеры, составленные из атомов ксенона (или из атомов других инертных газов, за исключением гелия) и имеющие магические числа 13, 55, 147, 309, 561 и 923 [8, 16—18]. Или знаменитый кластер C_{60} , отличающийся особой стабильностью при $N = 60$ и представляющий собой сферу, полу ю внутри [19, 20]. Однако значения магических чисел у этих кластеров другие и соответствуют эти значения совершенно другой физике. Например, для Хе-кластеров, составленных из атомов с заполненными электронными оболочками, приведенные выше магические числа отражают геометрию ионной решетки. Хе-кластеры имеют оболочечную структуру геометрического типа, соответствующую семейству икосаэдров (двадцатигранников). Оболочки

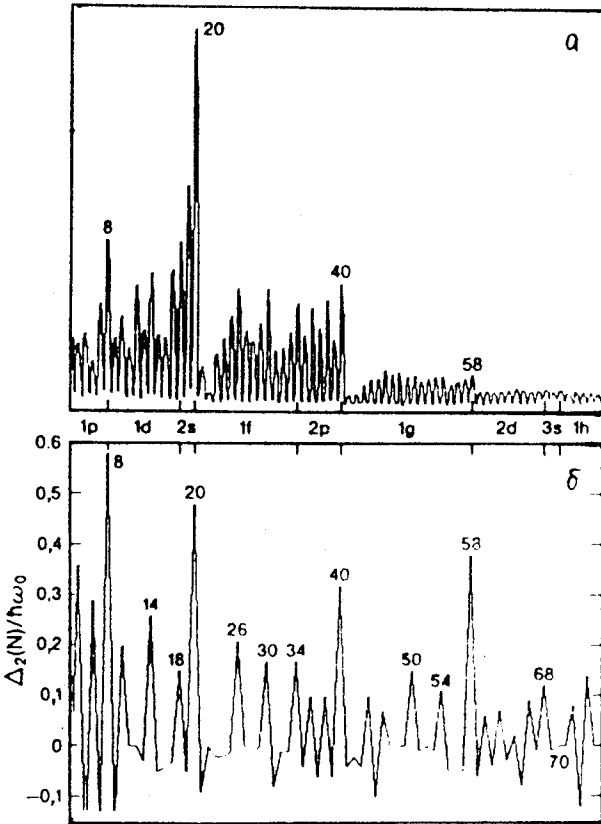


Рис.1. Экспериментальный «abundance spectrum» (а), характеризующий содержание (в отн. ед.) Na-кластеров в пучке в зависимости от числа атомов N в кластере [15]. Для удобства по шкале абсцисс вместо N приведены оболочки. Магические числа указаны непосредственно на рисунке. На рис.1,б показана функция $\Delta_2(N)$, рассчитанная с потенциалом Нильссона [15]. Для больших пиков приведены значения N

здесь нарастают, как чешуйки лука, за счет присоединения новых атомов к поверхности кластера. Система становится особенно стабильной, когда по мере увеличения числа атомов в кластере образуется очередная икосаэдр.

Таким образом, ценность открытия оболочек в МК состоит в том, что впервые в кластерах были найдены оболочки негеометрического характе-

ра. В этом плане МК принципиально отличаются от других типов кластеров. С другой стороны, по типу оболочек МК схожи с атомом и ядром. Это вызвало резкий всплеск интереса к МК и дало мощный толчок экспериментальным и теоретическим исследованиям. К настоящему времени наработано большое количество материала о МК, углубилось понимание их свойств, наметились дальнейшие перспективы. Постараемся кратко очертить эти перспективы, чтобы показать, чем еще, кроме оболочек, интересны МК.

— В настоящее время уже интенсивно исследуются МК с числом атомов до 3000 [21—24]. Известны МК с $N \leq 20000$ [25]. Таким образом, впервые открывается уникальная возможность для изучения непрерывного перехода от одного атома (через МК) к объемному твердому телу. Поскольку малые кластеры ведут себя как квантовые объекты, а большие кластеры — как классические, то появляется возможность на примере МК изучать переход от квантово-механического поведения системы к классическому.

— Наряду с оболочками в МК были предсказаны [21,22], а затем обнаружены экспериментально [23] супероболочки. В соответствии с [21,22] супероболочки могут существовать только в достаточно больших системах ($N \geq 1000$). Ясно, что ни в атомах, ни в ядрах этот эффект невозможен в принципе.

— МК, как и ядра, могут быть деформированными. В эксперименте обнаружены явные признаки квадрупольной деформации (характерные пики в «abundance spectrum» [15], расщепление дипольного гигантского резонанса в реакции фотопоглощения [26,27]). Имеются теоретические предсказания о возможности существования в МК других видов деформации: γ -деформации [26], гексадекапольной [28,29] и октупольной [29,30]. Надо сказать, что МК предоставляют уникальные возможности для изучения различных видов деформации. Если в ядрах число нуклонов ограничено максимум 300, то МК позволяют изучать деформацию систем с гораздо большим числом частиц.

Деформированные МК могут вращаться. При этом вращение МК с малым числом атомов должно быть похоже на вращение молекул. Большие деформированные МК обладают огромным (по ядерным масштабам) моментом инерции, в результате чего они уже при очень небольших угловых скоростях могли бы достигать высоких (сотни \hbar) угловых моментов. Однако экспериментальное наблюдение вращения МК чрезвычайно затруднено, поскольку энергетическое расстояние между соседними вращательными уровнями должно быть порядка 10^{-6} — 10^{-5} эВ, в то время как характерная для МК температура достигает 10^{-2} — 10^{-1} эВ.

— Экспериментально установлено, что положительно заряженные МК могут, как и атомные ядра, спонтанно делиться [31,32]. Деление МК исследуется как в рамках метода оболочечных поправок Струтинского [33,34] (см., например, [35]), так и в ряде других подходов [36—38]. В настоящее время уже умеют получать МК с зарядом +14 [32]. При этом критическое значение величины Z^2/N оказалось равным $1/8$ [32], в отличие от атомных ядер, где $Z^2/A \sim 49$.

— Большой интерес представляет вопрос о наличии спаривания между валентными электронами в МК [39,40,112]. Утверждения о спаривании в МК базируются на обнаруженной в эксперименте четно-нечетной разности в потенциале ионизации (минимальная энергия, необходимая для удаления электрона из кластера) [41—44]. В натриевых кластерах четно-нечетная разность в потенциале ионизации наблюдается в широком интервале $2 < N < 60$ [44]. К сожалению, в отличие от атомного ядра, где информацию о спаривании получают из довольно широкого круга экспериментальных данных (энергетическая щель в четно-четном ядре, моменты инерции, реакции двухнуклонной передачи, четно-нечетные разности в энергии связи), в МК в качестве таких данных может служить пока только четно-нечетная разность в потенциале ионизации. Такие факторы, как квадрупольная деформация и перестройка среднего поля при переходе от нейтрального четного кластера к заряженному нечетному объясняют экспериментальные данные [44] лишь частично [45]. Обнаружение спаривания в МК могло бы привести к далеко идущим последствиям: конкуренции спаривания и деформации, возможным связям с высокотемпературной сверхпроводимостью (ВТСП) и т.д. Работы по ВТСП показывают, что возможны разные механизмы спаривания, включая известное взаимодействие электронов с положительно заряженными ионами решетки.

— В МК экспериментально наблюдается гигантский $E1$ -резонанс (см., например, [26,27,46]). Он обнаружен в кластерах самого разного типа: малых и больших, сферических и деформированных, нейтральных и заряженных. Причем в зависимости от типа кластера $E1$ -резонанс имеет свои особенности. В основном он исследован в реакции фотопоглощения [26, 27], хотя имеются также данные о $E1$ -резонансе в оптических спектрах МК [47] и в реакциях с электронами (см., например, [13]). Надежных экспериментальных данных о гигантских резонансах другой мультипольности пока нет.

Существует большое число теоретических работ, исследующих свойства как электрических, так и магнитных гигантских резонансов различной мультипольности [49—72]. Во многом эти работы носят предсказательный характер.

— Как уже говорилось, получаемые в эксперименте МК имеют достаточно большую температуру (100—800 К). При этом основным каналом девозбуждения и распада МК является испарение атомов [73]. В этом плане МК представляют собой весьма благодатный объект для исследования различного рода статистических и температурных эффектов в квантовых системах [68,73,74].

— Возможно существование МК смешанного типа, т.е. имеющих примеси атомов других элементов [7,75]. Изучение смешанных МК представляет большой самостоятельный интерес. Здесь возможен выход на практические приложения (новые материалы).

— Особую привлекательность имеют МК для тех, кто занимается теоретической ядерной физикой. В силу того, что МК по многим своим свойствам напоминают ядро, многие модели и подходы, известные в теории ядра, могут быть применены после некоторой модификации для изучения МК. В настоящее время уже активно используются одночастичные потенциалы Нильссона [15,45,76] и Саксона — Вудса [21,22,28,29], хорошо зарекомендовавшие себя в ядерной физике. Применяются такие модели, как БКШ [39], модель вибрирующего потенциала [50,51], метод правил сумм [49—56], приближение хаотических фаз [50,51,57—63,72], различные варианты самосогласованных расчетов [65—69,77], модели гидродинамического типа [51,71], алгебраические модели типа МВБ [40,79], модель жидкой капли и метод оболочечных поправок [29,35,80], релятивистские модели [81], оболочечная модель (расчеты гигантских резонансов) [82,83] и т.д. С другой стороны, для теории ядра немалый интерес могут представлять модели, привнесенные в физику МК из атомной физики и физики твердого тела.

5. СВОЙСТВА ОСНОВНОГО СОСТОЯНИЯ МК

Одной из важнейших характеристик МК является плотность валентных электронов в основном состоянии $n_0(r)$. Эта величина определяет многие свойства МК и является входным элементом в подавляющем большинстве теоретических расчетов.

При вычислении $n_0(r)$ во многих случаях используется так называемая модель желе. Суть ее состоит в пренебрежении решеточной структурой положительно заряженных ионов. В модели желе решеточное распределение ионов в МК заменяется на равномерное с резкой границей:

$$n^+ = n_{\text{bulk}}^+ \Theta(r - R), \quad (4)$$

где R определяется выражением (2). Поле ионов рассматривается как внешнее по отношению к газу валентных электронов. Приближение желе хорошо зарекомендовало себя при исследовании систем со свободными электронами, в частности, в кластерах, образованных из атомов щелочных металлов.

Плотность электронов $n_0(\mathbf{r})$ определяется путем минимизации функционала энергии системы $E\{n_0(\mathbf{r})\}$. Существует теорема, доказанная Коном, Шемом и Хознбергом [84,85], которая утверждает, что функционал $E\{n_0(\mathbf{r})\}$ единствен, если рассматривать точную энергию. Обычно для практических расчетов $n_0(\mathbf{r})$ в МК используется так называемый функционал Кона — Шема:

$$E\{n_0(\mathbf{r}), \tau(\mathbf{r})\} = \frac{1}{2} \int \tau(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int n_0(\mathbf{r})^{4/3} d\mathbf{r} - \\ - \int \frac{0,44n_0(\mathbf{r})}{7,8 + (3/4\pi n_0(\mathbf{r}))^{1/3}} d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{n_0(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + \int V_j n_0(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + E_{ij}. \quad (5)$$

Члены (5) представляют, соответственно, кинетическую энергию системы, кулоновский обменный член, корреляционный член Ланга — Кона [86], а также прямое кулоновское взаимодействие валентных электронов между собой, валентных электронов с положительно заряженными ионами и положительно заряженных ионов между собой. Кинетическая энергия и плотность валентных электронов в подходе Кона — Шема выражаются через одночастичные волновые функции электронов ϕ_i :

$$\tau(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\nabla\phi_i|^2, \quad (6)$$

$$n_0(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i|^2. \quad (7)$$

В приближении Томаса — Ферми

$$\tau(\mathbf{r}) = \frac{3}{5} (3\pi^2)^{2/3} n_0(\mathbf{r})^{5/3} + \frac{\beta(\nabla n_0(\mathbf{r}))^2}{4n_0(\mathbf{r})}, \quad (8)$$

и функционал (5) зависит только от плотности $n_0(\mathbf{r})$. В (8) параметр β подбирается так, чтобы воспроизводить в среднем результаты в подходе Кона — Шема (5) — (7).

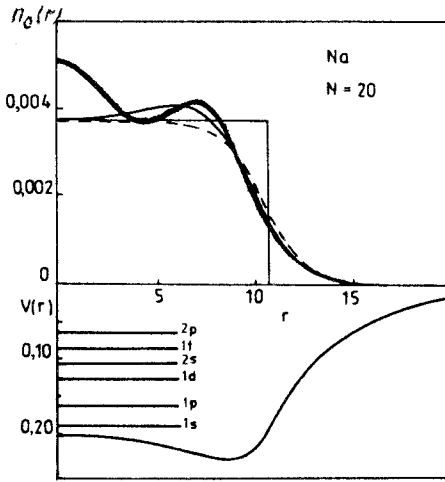


Рис. 2. Плотность валентных электронов и одночастичный потенциал $v(r)$ (в а.е.) для кластера Na_{20} [53]. Вычисления проводились в подходе Кона — Шема (толстая сплошная линия), приближении Томаса — Ферми (тонкая сплошная линия) и по формуле (12) (штриховая линия). Также представлена плотность положительно заряженных ионов в модели желе. Горизонтальные линии обозначают одночастичные уровни валентных электронов

С помощью вариационной процедуры легко получить из (5) — (7) и условия нормировки $\int |\phi_i|^2 dr = 1$ систему уравнений для нахождения одночастичных волновых функций:

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + v(n_0(r), r) \right] \phi(r)_i = e_i \phi(r)_i \quad (9)$$

с соответствующим видом одночастичного потенциала

$$v(n_0(r), r) = V_j(r) + \int \frac{n(r')}{|r - r'|} dr' + \frac{dv_{\text{ex-corr}}}{dn_0}. \quad (10)$$

Обменно-корреляционный член в (10) имеет вид

$$v_{\text{ex-corr}} = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} n_0(r)^{4/3} - \frac{0,44n_0(r)}{7,8 + (3/4\pi n_0(r))^{1/3}}. \quad (11)$$

Уравнения (9) — (10) решаются итерационным методом.

Интересно отметить, что первые два члена в (10) в значительной степени компенсируют друг друга [12]. При однородном распределении плотности валентных электронов имеет место полная компенсация. В этом случае среднее поле (10) полностью определяется обменно-корреляционным членом (11). Такого рода эффект экранировки имеет место в статическом случае. В динамическом случае ситуация обратная. Например, в РРА-расчетах остаточное взаимодействие является в основном кулоновским, а обменно-корреляционная его часть играет сравнительно второстепенную роль [61].

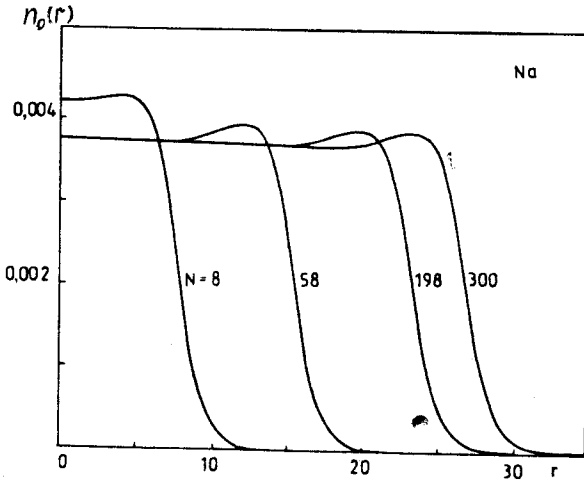


Рис. 3. Плотности валентных электронов $n_0(r)$, рассчитанные в приближении Томаса — Ферми для сферических Na-кластеров с $N = 8, 58, 198$ и 300 [53]

На рис.2 изображены плотность электронов $n_0(r)$ и соответствующий одночастичный потенциал для сферического кластера Na_{20} [53]. Плотность электронов рассчитана в микроскопическом подходе Кона — Шема, в приближении Томаса — Ферми, а также с использованием двухпараметрической функции:

$$n_0(r) = \frac{n_0}{1 + \exp [(r - R)/a]^\gamma}, \quad (12)$$

где параметры $n_0 = 3,73 \cdot 10^{-3}$ а.е., $\gamma = 1$, $R = r_0 N^{1/3}$, $r_0 = 3,9$ а.е., и $a = 1,02$ а.е. подбирались из условия воспроизведения результатов в приближении Томаса — Ферми для Na-кластеров с $N \geq 20$. Чем больше кластер, тем лучше функция (12) воспроизводит результаты этого приближения.

Из рис.2 видно, что микроскопический расчет в подходе Кона — Шема в отличие от последних двух приближений дает осцилляции во внутренней области кластера, которые являются отражением его оболочечной структуры.

Из рис.2 также видно, что плотность $n_0(r)$ имеет достаточно большой хвост за пределами, задаваемыми моделью желе. Это так называемый эффект «spill-out» (буквально — проливание части валентных электронов

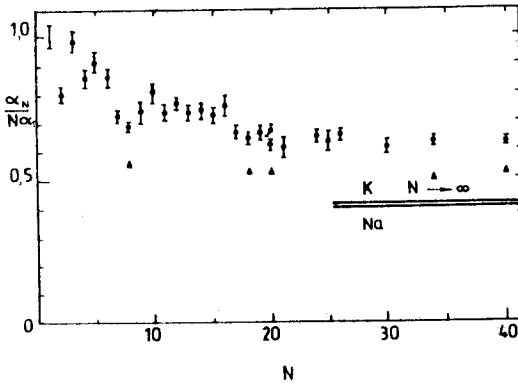


Таблица 1. Значения δ_α , вычисленные в работе [87] для r_{WS} равных 2 и 4 а.е.

r_{WS}	R	N	δ_α
2	4	8	1,921
2	7	43	2,014
2	14	343	2,029
2	40	8000	2,010
4	7	5	0,923
4	14	43	0,909
4	40	1000	0,886

электронов в Na-кластерах практически не меняется, начиная с $N \geq 8$. В этом плане МК похожи на атомные ядра, плотность которых также можно считать практически постоянной.

Важной характеристикой основного состояния МК является электрическая поляризуемость α , которая определяется дипольным моментом системы $p = \alpha E_0$, создаваемым внешним полем E_0 . В классическом пределе

$$\alpha_{cl} = R^3. \quad (13)$$

Известно, что экспериментальные значения α заметно превышают классический предел, особенно для малых МК (см. рис.4, где представлены экспериментальные данные для Na- и K-кластеров [3]). Данное превышение в значительной степени объясняется эффектом «spill-out», вызываемым внешним полем E_0 [87]. Сохраняя форму выражения (13),

Рис.4. Экспериментальные данные [3] по статической электрической поляризуемости α (на один атом) для Na- (● и ■) и K- (×) кластеров. Данные нормализованы на соответствующие значения α_1 для атомов

за пределы желе). Данный эффект чрезвычайно важен для понимания различий в свойствах МК и объемного твердого тела (см. ниже). Количество электронов за пределами кластера ($r > R$) δn_0 зависит от размера кластера. Например, $\delta n_0 = 1,5(19\%)$ и $9,5(7\%)$ для $N = 8$ и 138 соответственно [12].

На рис.3 представлена плотность $n_0(r)$, рассчитанная в приближении Томаса — Ферми для ряда сферических Na-кластеров. Расчеты показывают, что с ростом N плотность валентных

статическую электрическую поляризуемость в МК удобно записывать в виде

$$\alpha = (R + \delta_\alpha)^3. \quad (14)$$

В табл.1 представлены значения δ_α , вычисленные в работе [87] для r_{WS} , равных 2 и 4 а.е. (Этот диапазон в основном покрывает характерные значения r_{WS} в МК). Из табл.1 видно, что δ_α практически не зависит от N . Полученные значения δ_α близки к тем, что имеют место для полубесконечной металлической среды [87].

Эксперимент указывает также на явное присутствие оболочечных эффектов в зависимости α от N [3, 12]. Это отчетливо видно на рис.4.

6. ДЕФОРМАЦИЯ МК

Наличие квадрупольной деформации в МК с открытыми оболочками можно считать хорошо установленным фактом. Прямых экспериментальных свидетельств квадрупольной деформации, наподобие ротационных полос в атомных ядрах, в МК пока не наблюдается. Однако имеется немало достаточно убедительных косвенных указаний. Квадрупольная деформация проявляется в расщеплении дипольного гигантского резонанса в реакции фотопоглощения и фотофрагментации [26,27,46] (см. рис.5 и 6). Кроме того, учет квадрупольной деформации в расчетах позволяет существенно улучшить описание таких экспериментальных характеристик, как «abundance spectrum», электрическая поляризуемость, потенциал ионизации, энергия диссипации (минимальная энергия, необходимая для отделения атома от кластера) и др. [15,45].

Рассмотрим сначала «abundance spectrum», представленный на рис.1. Видно, что в «abundance spectrum» кроме высоких пиков, соответствующих магическим числам, имеются также пики промежуточной высоты (например, пик при $N = 14$). Поскольку пики промежуточной высоты соответствуют МК с открытыми оболочками, то по аналогии с ядрами естественно предположить, что причиной их возникновения является квадрупольная деформация МК. Данный вопрос был исследован в классической работе К.Клеменджера [15], где для расчета одночастичного спектра МК был использован широко известный в ядерной физике одночастичный потенциал Нильссона [88, 89], соответствующий форме системы в виде эллипсоида вращения:

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m\omega_0^2 (\Omega^2(x^2 + y^2) + \Omega_z^2 z^2) - U\hbar\omega_0 (l^2 - \langle l^2 \rangle_n), \quad (15)$$

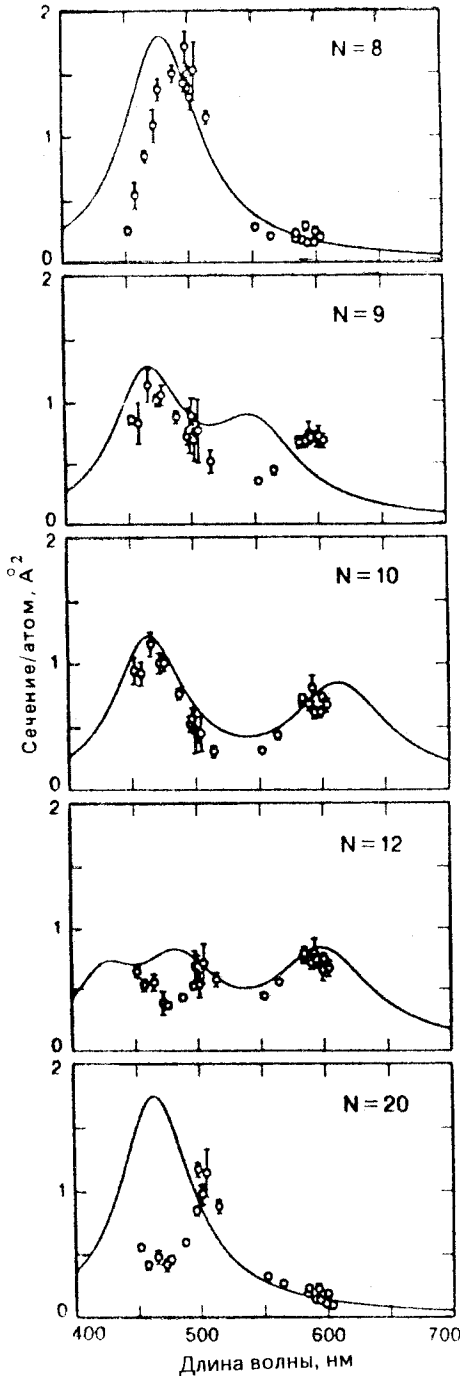


Рис.5. Экспериментальное (O) и теоретическое (сплошная кривая) сечение фотопоглощения для Na-кластеров с $N = 8-20$ [26]

где

$$\langle l^2 \rangle_n = \frac{1}{2}n(n+1), \quad (16)$$

$$\Omega_{\perp} = \left(\frac{2 + \delta_2}{2 - \delta_2} \right)^{1/3}, \quad (17)$$

$$\Omega_z = \left(\frac{2 + \delta_2}{2 - \delta_2} \right)^{-2/3}. \quad (18)$$

Тогда при условии сохранения объема $\Omega_{\perp}^2 \Omega_z = 1$ параметр деформации δ_2 выражается через полуоси и средний радиус эллипсоида вращения:

$$\delta_2 \cong \frac{R_z - R_x}{R}. \quad (19)$$

Спин-орбитальное взаимодействие в (15) отсутствует. Известная из эксперимента последовательность магических чисел в МК показывает, что этим взаимодействием можно пренебречь. Параметры $U = 0,34$ и

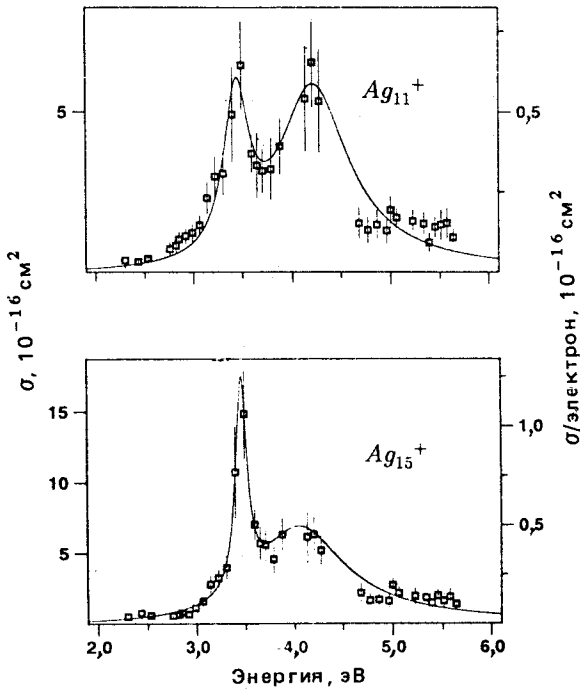


Рис.6. Проявление гигантского $E1$ -резонанса в сечении фотофрагментации для деформированных кластеров Ag_{11}^+ и Ag_{15}^+ [46]. \circ — экспериментальные данные, сплошные кривые — расчет

$\omega_0 \propto N^{-1/3}$ подбирались так, чтобы воспроизводить одночастичный спектр, полученный в самосогласованных расчетах в модели желе [90] (такой способ подбора параметров используется довольно часто, так как экспериментальные данные об одночастичном спектре отсутствуют).

В данной работе для разных значений δ_2 рассчитывалась энергия связи Na-кластеров как сумма одночастичных энергий, соответствующих заполненным состояниям. Путем минимизации энергии связи по δ_2 находились равновесные значения квадрупольной деформации для каждого N в области $N \leq 40$. Результаты в виде нильссоновской диаграммы представлены на рис.7. Чтобы не привязываться к конкретным значениям ω_0 , результаты даны в безразмерной форме. Уровни деформи-

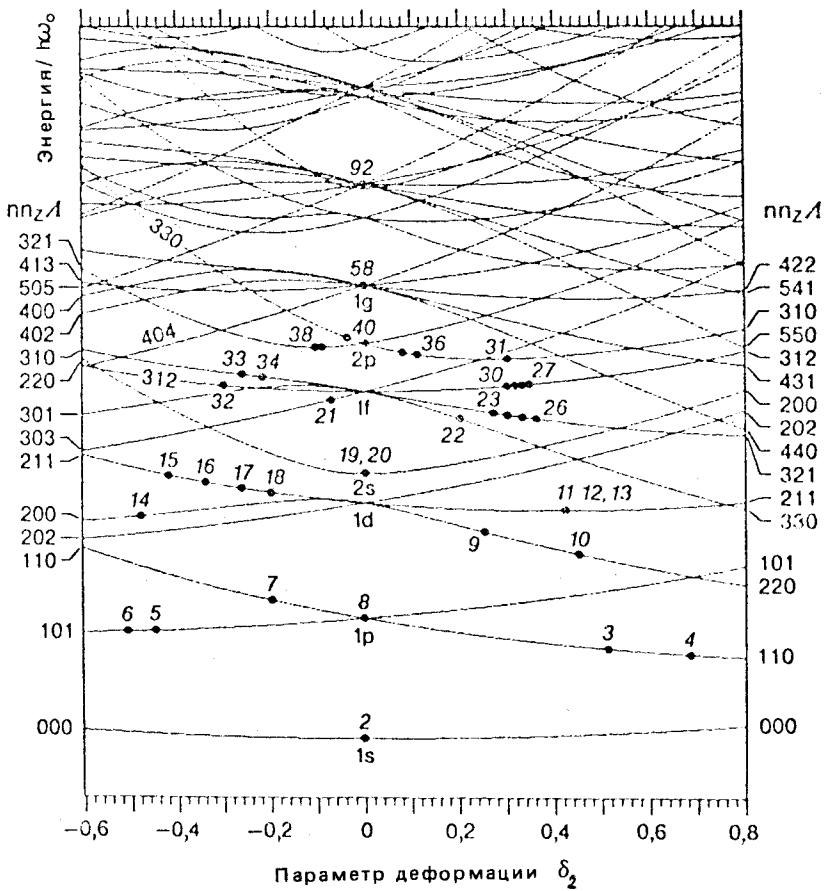


Рис.7. Нильсоновская диаграмма одночастичного спектра Na-кластеров, рассчитанная как функция параметра деформации δ_2 [15]

рованных кластеров характеризуются нильсоновскими квантовыми числами $nn_z\Lambda$. Из-за отсутствия спин-орбитального взаимодействия (в отличие от атомных ядер) эти уровни четырежды вырождены при $\Lambda \neq 0$ и дважды — при $\Lambda = 0$.

Анализ диаграммы на рис.7 позволяет сделать ряд важных заключений.

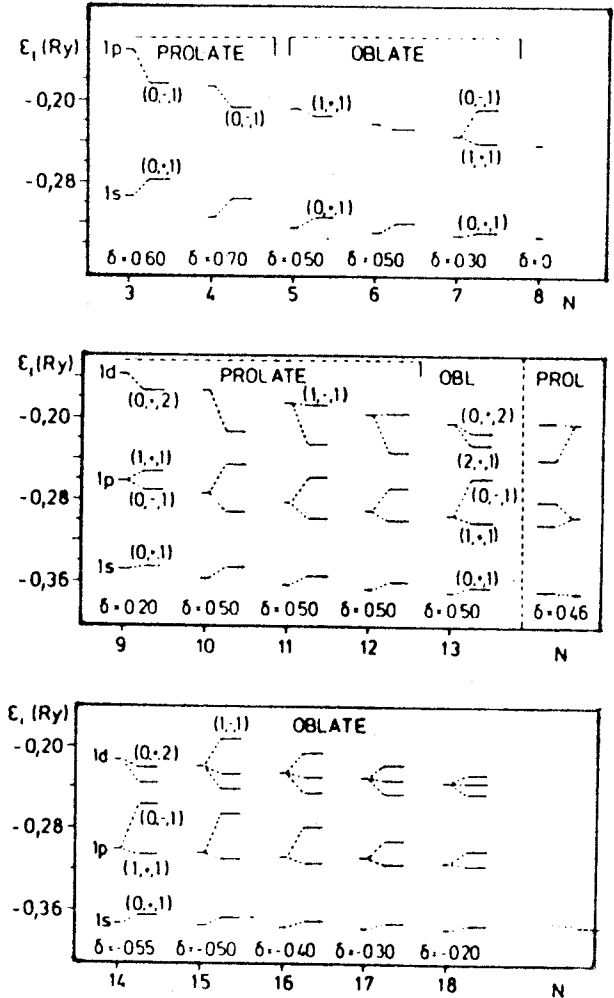
1) Расчеты воспроизводят известные из эксперимента значения магических чисел: 2, 8, 20, 40, 58, 92.

Рис.8. Эволюция одночастичных уровней Na-кластеров с $3 < N < 18$ при переходе от сферической формы к деформированной [45,76]. Для каждого N указаны округленные значения параметра квадрупольной деформации δ , полученные в результате самосогласованного расчета. Для $N = 13$ приведены результаты как для вытянутой, так и для сплюснутой деформаций, поскольку энергия системы в обоих случаях приблизительно одинакова

2) Деформированные МК могут иметь как вытянутую, так и сплюснутую форму, при этом вытянутая форма обычно характерна для кластеров, соответствующих заполнению первой половины оболочки, а сплюснутая — заполнению второй половины оболочки. Напомним, что похожая картина имеет место для ядер. Расчеты

[15,45,76] показывают, что в одном и том же МК возможно сосуществование вытянутой и сплюснутой деформаций, например, при $N = 13$.

3) Благодаря деформации в одночастичном спектре образовались новые щели. Например, между $N = 14$ и $N = 15$. Из-за наличия щели кластеры типа $N = 14$ становятся более стабильными, чем их соседи, что и приводит к появлению в «abundance spectrum» пиков промежуточной высоты. Таким образом, с помощью квадрупольной деформации можно объяснить часть таких пиков. Однако, по всей видимости, деформация —



не единственная их причина. Такого рода пики могут возникать и как проявление геометрической структуры ионной решетки МК [91—93].

4) Наибольшие значения деформации расчеты [15] дают для малых кластеров. Однако, как следует из [12], геометрия ионной решетки в натриевых кластерах с $N < 8$ представляет собой некоторые простые формы (начиная с плоских), имеющие мало общего с эллипсоидом вращения. Поэтому для малых кластеров вряд ли имеет смысл говорить о квадрупольной деформации.

Однако и для кластеров большего размера расчеты [15] также дают весьма большие значения параметра деформации: от $-0,5$ до $+0,5$. Для ядер, например, это уже супердеформация. Похожие значения δ_2 получены также в более поздних самосогласованных расчетах В.Экардта и др. [45,76] (см. рис.8 и табл.2). Интересно отметить, что в ряде других работ [28,79] предлагаются существенно меньшие значения параметра деформации, сравнимые с теми, что имеют место для атомных ядер.

Таблица 2. Значения параметров квадрупольной и гексадекапольной деформаций δ_2 и δ_4 , вычисленные в работах [15,26,79,45,76,28]

N	δ_2 [15]	δ_2 [26]	δ_2 [79]	δ_2 [45,76]	δ_2 [28]	δ_4 [28]
8	0	0	0,043	0	0	0
10	0,44	0,44	0,074	0,48	0,27	0,11
12	0,43	—	0,167	0,5	0,33	-0,07
14	-0,49	-0,50	0,163	-0,56	—	—
16	-0,34	—	0,181	-0,4	—	—
18	-0,21	-0,24	-0,076	-0,2	—	—
20	0	0	-0,043	0	0	0

В табл.2 представлены значения параметров деформации для четных Na-кластеров с $8 \leq N \leq 20$, рассчитанные в разных подходах [15,26,79,45,76,28]. Коротко опишем методы расчета деформации и дадим сравнительный анализ полученных результатов. В работе [26] рассматривался трехмерный гармонический осциллятор с одночастичными энергиями типа

$$E_{n_x, n_y, n_z} = \hbar\omega_0 [(n_x + 1/2)/x_0 + (n_y + 1/2)/y_0 + (n_z + 1/2)/z_0]. \quad (20)$$

Корректирующий орбитальный член, в отличие от работы [15], здесь не учитывался, поскольку для малых кластеров им можно пренебречь. В [26] было отмечено, что выбор параметра ω_0 определяет одночастичный

спектр, но мало влияет на форму кластера. Значения x_0 , y_0 и z_0 находились из условия минимума энергии системы. Для $N = 12$ и 16 получена форма, отличающаяся от эллипсоида вращения. Для этих кластеров x_0 , y_0 и z_0 равны, соответственно, $0,770$; $0,963$; $1,348$ и $0,794$; $1,058$; $1,191$. При $N = 10$, 14 и 18 кластеры имеют форму сфероида, и значения δ_2 близки к тем, что получены в работах [15,45,76].

В [79] значения δ_2 были вычислены из условия описания в модели взаимодействующих бозонов расщепления дипольного гигантского резонанса в реакции фотопоглощения для Na-кластеров [26]. При этом учитывалась не только квадрупольная деформация, но и взаимодействие дипольной моды с квадрупольными колебаниями. В отличие от других работ полученные значения δ_2 малы. Кроме того, они отличны от нуля при магических числах $N = 8$ и 20 . По-видимому, к извлечению δ_2 из экспериментальных данных по расщеплению дипольного гигантского резонанса надо относиться с определенной осторожностью. Расщепление может быть вызвано не только деформацией, но и другими причинами. Например, известное из эксперимента расщепление гигантского $E1$ -резонанса в сферическом кластере Na_{20} явно не связано с деформацией. Это типичный конфигурационный эффект [61].

В [45, 76] расчеты выполнялись самосогласованным методом, описанным в предыдущем разделе. При этом в функционале Кона — Шема (4) поле ионов V_j рассматривалось в модели желе сфероидальной формы. В качестве равновесного δ_2 опять же бралось то значение, при котором система имеет минимальную энергию. Данные расчеты вызывают наибольший интерес, так как единственным входным параметром служит здесь радиус Вигнера — Зейтца r_{WS} . Из табл.2 видно, что самосогласованные расчеты дают практически те же результаты, что и более простые расчеты [15, 26].

В [28] рассматривался одночастичный потенциал Саксона — Вудса с квадрупольной и гексадекапольной деформацией [94]. Параметры потенциала (кроме параметров деформации) были взяты из работы [22], где они были подобраны для потенциала этого типа из условия воспроизведения результатов самосогласованных расчетов В.Экардта [6]. Равновесные значения деформаций находились путем минимизации энергии кластера. Из табл. 2 видно, что по сравнению с работами [15,26,79,45,76] результаты данных расчетов (значения δ_2 и δ_4 и их поведение в зависимости от N) наиболее близки к тем, что мы имеем в ядерной физике.

Подводя итоги обсуждения результатов, представленных в табл.2, следует сказать, что, если сам факт квадрупольной деформации в МК с открытыми оболочками не вызывает сомнений, то ее величина еще нуждается в уточнении. На величину деформации может также повлиять включение спаривания. Вышеприведенные результаты относятся к нейтральным кластерам. Для заряженных МК расчеты деформации пока отсутствуют.

Квадрупольная деформация влияет на многие характеристики МК с открытыми оболочками. Помимо сказанного выше, отметим, что деформация увеличивает электрическую поляризуемость МК. В соответствии с [15] усредненная по всем направлениям поляризуемость в деформированных МК имеет вид

$$\bar{\alpha} = \bar{\alpha}_{\delta_2=0} \left(1 + \frac{4}{9} \delta_2^2\right). \quad (21)$$

В заключение раздела отметим, что изучение деформации в МК является одним из наиболее перспективных направлений. Представляет интерес поиск в МК квадрупольной супердеформации или экзотических видов деформации [30]. Неизвестно, какой деформацией обладают большие кластеры, каковы глобальные тенденции изменения деформации с ростом числа атомов в МК. Деформация в МК реализуется в других условиях по сравнению с ядром (зарядовая нейтральность кластера, отсутствие спин-орбитального взаимодействия и т.д.), поэтому здесь можно ожидать результатов, отличных от тех, что мы имеем для атомного ядра.

7. КОЛЛЕКТИВНЫЕ ВОЗБУЖДЕНИЯ В МК

Коллективным возбуждениям (гигантским резонансам) в МК посвящено большое количество как экспериментальных, так и теоретических работ [13,26,27,46—75]. Экспериментально хорошо исследован дипольный гигантский резонанс в реакции фотопоглощения и фотофрагментации (см., например, [26,27,46], рис.5 и 6). Этому резонансу посвящено и большинство теоретических работ. Имеются исследования [13,54,56,70,96,97] (в том числе экспериментальные [13,96,97], см. рис.9) проявлений электрических гигантских резонансов поверхностного и объемного типа в реакции с электронами (electron-energy-loss-spectroscopy). Заметим, однако, что экспериментальная информация о гигантских резонансах с $\lambda > 1$ пока весьма неопределенна и неточна. Недавно появились экспериментальные данные о коллективных дипольных возбуждениях, полученные из оптических спектров МК [47] (см. рис.10). Что касается

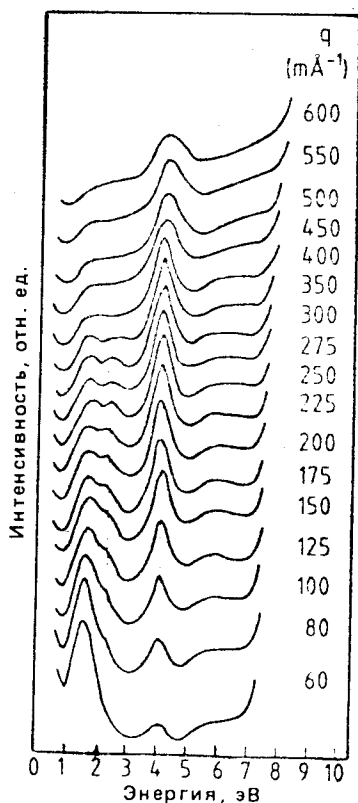


Рис.9. Спектр К-кластеров, полученный методом «electron-energy-loss-spectroscopy» [13]

коллективных возбуждений магнитного типа, то здесь имеются только теоретические предсказания о существовании в деформированных МК низколежащего резонанса «ножничного» типа [39,40], наподобие того, что имеет место в атомных ядрах [95]. Экспериментальных данных о гигантских резонансах магнитного типа пока нет.

Для описания гигантских резонансов в МК используется много различных подходов (см. ссылки в разд.3). Практически это тот же набор моделей и подходов, что применяется для изучения гигантских резонансов в ядре. Некоторое исключение составляют малые кластеры ($N < 8$), возбуждения которых исследуются также в рамках квантово-химических моделей. В основе этих моделей лежит поиск такой геометрии кластера, при которой его полная энергия минимальна (см. обзор [106]). В одном разделе невозможно охватить весь материал о гигантских резонансах в МК.

Поэтому мы ограничимся здесь описанием только основных их характеристик, используя результаты, полученные в четырех наиболее активно используемых подходах: методе правил сумм (МПС) [50—56], приближении хаотических фаз (ПХФ) [48,57—64,72], методе функции линейного отклика (ФЛО) [65—69] и в подходе В.Кресина (ПК) [9,57,58].

Метод правил сумм (МПС). Рассмотрим описание гигантских резонансов в МПС, напомним для начала основные положения этого метода [98]. Основную роль в МПС играют правила сумм m_k , определяемые как моменты силовой функции $S(E)$:

$$m_k = \int E^k S(E) dE = \sum_n E_n^k | \langle n | Q | \rangle |^2, \quad (22)$$

где

$$S(E) = \sum_n \delta(E - E_n) | \langle n | Q | \rangle |^2, \quad (23)$$

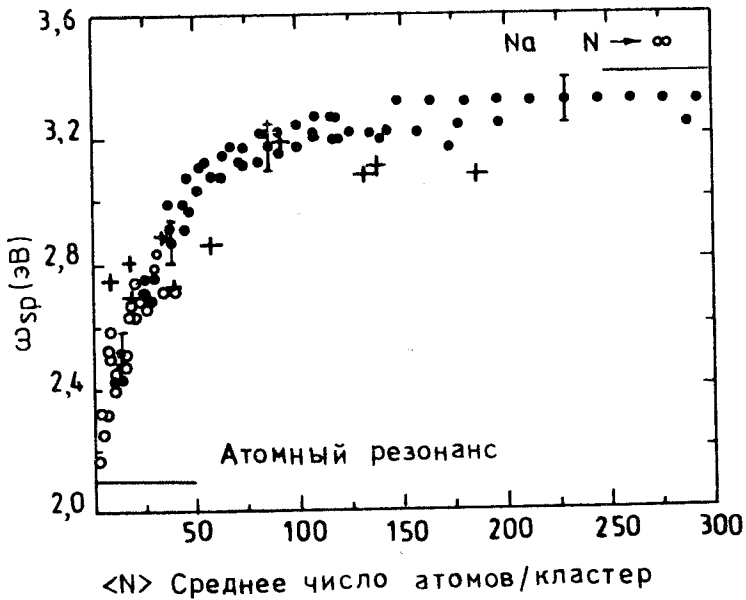


Рис.10. Оптический спектр Na-кластеров [51]: (●) — экспериментальные данные [47]; (○) — частоты, вычисленные в рамках МПС с использованием данных для статической поляризуемости [3]; (×) — результаты расчетов [105]

Q — внешнее поле, E_n и $|n\rangle$ — энергии и волновые функции возбужденных состояний, $| \rangle$ — волновая функция основного состояния.

Известно, что нечетные моменты m_k можно вычислить с точностью ПХФ, выражая их через коммутаторы гамильтониана и оператора Q в обкладках основного состояния системы. При этом основное состояние достаточно брать в приближении Хартри — Фока. Например, выражения для моментов m_1 и m_3 записываются как

$$m_1 = \frac{1}{2} \langle | [Q, [H, Q]] | \rangle, \quad (24)$$

$$m_3 = \frac{1}{2} \langle | [[H, [H, Q]], [H, Q]] | \rangle. \quad (25)$$

Важную роль в МПС играет приближение локальной плотности. Благодаря ему в коммутатор $[H, Q]$, входящий в выражения (24) — (25), дает

вклад только член гамильтониана, отвечающий за кинетическую энергию системы. Определяя функции

$$E_k \equiv (m_k/m_{k-2})^{1/2}, \quad (26)$$

можно получить верхнюю и нижнюю оценки для энергии возбуждения гигантского резонанса и верхнюю оценку для его дисперсии:

$$E_1 \leq \bar{E} \leq E_3, \quad (27)$$

$$\sigma^2 \leq \frac{1}{4} (E_3^2 - E_1^2). \quad (28)$$

Таким образом, МПС позволяет, зная волновую функцию основного состояния системы в одночастичном приближении, оценить основные характеристики гигантского резонанса с точностью ПХФ, не решая при этом всего комплекса уравнений ПХФ. В этом плане МПС привлекает своей простотой, что особенно важно при рассмотрении больших кластеров. Недостатком метода является его основное приближение, что вся сила данной мультипольности сосредоточена в одном коллективном состоянии. Поэтому, МПС не может быть использован, например, для исследования фрагментации коллективных состояний.

Рассмотрим МК, валентные электроны которого описываются гамильтонианом (в системе $e = m_e = \hbar = c = 1$) [50]:

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2} + \frac{1}{2} \sum_{i < j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_i V_{\text{ext}}(\mathbf{r}_i), \quad (29)$$

где первый член обозначает кинетическую энергию, второй — кулоновское взаимодействие электронов между собой и третий — внешнее поле, представляющее собой взаимодействие ионов с электронами. Уравнение Пуассона связывает V_{ext} с плотностью положительно заряженных ионов:

$$\nabla^2 V_{\text{ext}} = 4\pi n^+(\mathbf{r}). \quad (30)$$

В случае дипольных возбуждений, когда $Q(\mathbf{r}) = x, y, z$, имеем

$$[H, Q] = -\frac{i}{2} P^{(k)}, \quad (31)$$

где $P^{(k)} = \sum_i p_i^{(k)}$ — k -я компонента полного углового момента валентных электронов ($k = x, y, z$). Подставляя (31) в (24)—(25), получим выражения для моментов:

$$m_1 = \frac{N_e}{2}, \quad (32)$$

$$m_3 = \frac{1}{2} \int dr \nabla^2 V_{\text{ext}}(r) n_0(r), \quad (33)$$

где N_e — число валентных нуклонов в кластере.

Заметим, что выражение для m_1 — одно и то же для всех трех компонент дипольного оператора. Оно определяется числом валентных электронов. Важно также отметить, что выражение для m_3 не зависит от взаимодействия между электронами, поскольку это взаимодействие, в отличие от $V_{\text{ext}}(r)$, коммутирует с полным угловым моментом $P^{(k)}$. Данный эффект имеет место только в случае дипольного внешнего поля.

В [99] было показано, что в приближении локальной плотности члены функционала энергии, имеющие объемный характер (зависящие только от плотности электронов), а именно обменно-корреляционный член, не дают вклада в момент m_3 . Следовательно, характеристики гигантских резонансов в МК, вообще говоря, будут определяться только вкладом кинетической энергии и прямого кулоновского взаимодействия.

При получении выражений (32)—(33) не делалось каких-либо предположений о форме кластера. Поэтому они верны и для сферических, и для деформированных МК. Если же мы предположим сферическую форму, то выражение (33) с учетом уравнения Пуассона (30) приобретет еще более простой вид:

$$m_3 = \frac{2\pi}{3} \int dr n^+(r) n_0(r). \quad (34)$$

Такое же выражение для m_3 было получено ранее для атомов [100]. Общее выражение для правила сумм m_3 дипольных переходов в конечных ферми-системах (ядро, атом, металлическая частица), определяющее энергию возбуждения в этих системах гигантского дипольного резонанса, выведено в работе [78].

Исходя из (26)—(27), среднюю энергию гигантского резонанса в сферических кластерах можно оценить как

$$\omega = \sqrt{\frac{m_3}{m_1}}. \quad (35)$$

Если (35) сравнить с известным выражение для частоты гармонического осциллятора, то легко видеть, что m_1 и m_3 имеют смысл массового параметра и параметра жесткости (возвращающей силы). Тогда, исходя из (35), можно заключить, что в случае гигантского дипольного резонанса в МК возвращающая сила пропорциональна перекрытию плотностей ионов и валентных электронов.

Далее, из (32), (34) и (35) получаем

$$\omega^2 = \frac{4\pi}{3} \frac{1}{N_e} \int dr n^+(r) n_0(r). \quad (36)$$

Если взять плотность ионов в модели желе (4), то окончательно имеем

$$\omega = \omega_{Mie} \left(1 - \frac{1}{2} \frac{\delta N_e}{N_e} \right), \quad (37)$$

где

$$\omega_{Mie} = \sqrt{\frac{4\pi}{3} n^+(r)} = \frac{1}{\sqrt{3}} \omega_p \quad (38)$$

— частота дипольного резонанса для классической заряженной капли [101] (ω_p — плазменная частота),

$$\delta N_e = \int_{r>R} dr n_0(r) \quad (39)$$

— число электронов за пределами радиуса R (см. (2)), задаваемого распределением ионов в модели желе.

Из (37) видно, что наличие внешних электронов (эффект «spill-out») приводит к так называемому красному сдвигу частоты резонанса — ее уменьшению по сравнению с классическим значением. Тем самым частично объясняется известное завышение значений классических частот (38) по сравнению с экспериментальными данными (см., например, [26]).

Из (37) вытекает еще одно важное заключение: в отличие от атомных ядер и, как будет видно ниже, от гигантских электрических резонансов с $L > 1$ в МК, энергия возбуждения дипольного резонанса ω в МК не уменьшается, а увеличивается с ростом N . Главной причиной этого является опять же эффект «spill-out». Данная зависимость ω от N обнаружена экспериментально для натриевых кластеров [26, 27]. Однако в кластерах, построенных из атомов благородных металлов (например, из атомов серебра), где уже заметно влияние локализованных электронов, экс-

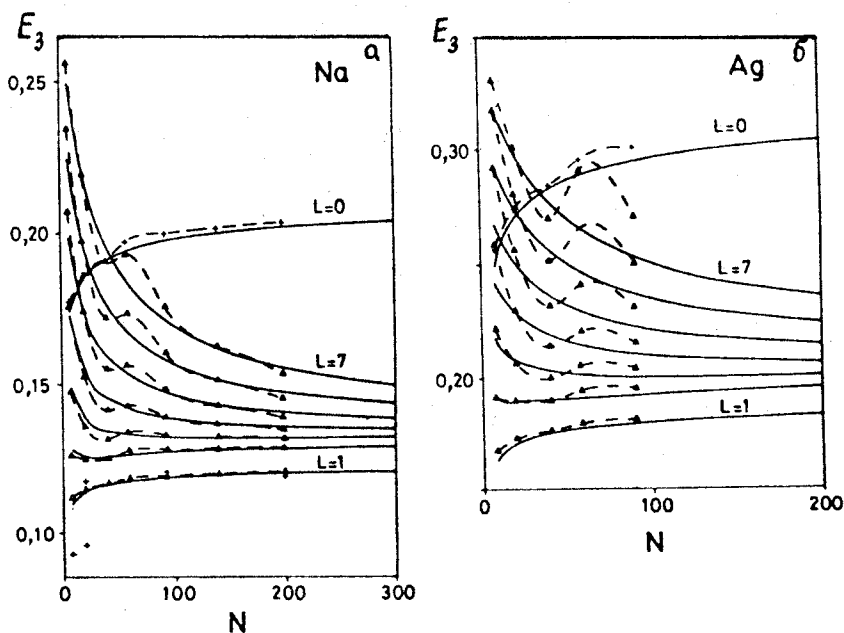


Рис.11. Энергии E_3 (в а.е.), рассчитанные для гигантских резонансов с $L = 0-7$ в Na-кластерах с $N = 8, 20, 40, 58, 92, 138$ и 198 в рамках подхода Кона — Шема (штриховые линии) и приближения Томаса — Ферми (сплошные линии) [53] (а). То же для Ag-кластеров с $N = 8, 20, 40, 58$ и 90 (б)

перимент дает ту же зависимость дипольной частоты от N , что и в атомных ядрах, а именно: ω уменьшается с ростом N [46]. Как видно из рис.11, эта тенденция не воспроизводится расчетами, в которых не учтена локализация электронов [53].

Учет эффекта «spill-out» позволяет заметно улучшить описание экспериментальной энергии возбуждения гигантского дипольного резонанса, однако теоретические значения по-прежнему остаются выше экспериментальных (так называемый голубой сдвиг). Необходимо включить в рассмотрение и другие эффекты. Как будет показано ниже, большую роль здесь играет выход за рамки приближения локальной плотности [55]. В заключение заметим, что выкладки (29)—(39) были взяты из [50,51].

Рассмотрим теперь результаты работ [53,55], где для ряда сферических МК в рамках МПС были проведены численные расчеты энергий возбуждения электрических гигантских резонансов различной мультипольности как в приближении локальной плотности [53], так и за рамками его

[55]. Плотность валентных электронов в основном состоянии $n_0(r)$ и плотность кинетической энергии $\tau(r)$, являющиеся единственными неизвестными в выражениях для моментов m_1 и m_3 , вычислялись в двух подходах: Кона — Шема и Томаса — Ферми (см. разд.5). Плотность ионов бралась в модели желе. В этом случае ионы не могут испытывать колебания, и гигантские резонансы любой мультипольности при таком рассмотрении представляют собой колебания валентных электронов относительно жесткой ионной среды. В данной трактовке гигантские резонансы в МК отличаются от гигантских резонансов в атомных ядрах, где в колебаниях участвуют оба компонента системы — нейтроны и протоны.

На рис.11 приведены результаты расчетов величины E_3 (верхняя оценка для энергии возбуждения резонанса, см. (26) — (27)) для ряда сферических Na- и Ag-кластеров [53]. Рассмотрены резонансы с $0 \leq L \leq 7$. Для анализа представленных результатов удобно воспользоваться упрощенным выражением для $E_3^2(L)$, полученным в [53] в рамках МПС в приближении Томаса — Ферми при условии, что плотность валентных электронов также определяется моделью желе ($n_0(r) = n^+(r) = n_{\text{bulk}}^+ \Theta(r - R)$):

$$E_3^2(L) = \hbar^2 \omega_p^2 \frac{L}{2L + 1} + \frac{2}{3} \hbar^2 (2L + 1) (L - 1) \frac{\beta^2}{R^2}, \quad (40)$$

где

$$\beta = \left(\frac{3}{2}\right)^{1/2} v_F = \left(\frac{3}{5}\right)^{1/2} (3\pi^2)^{1/3} \frac{\hbar}{m} n_0(r)^{1/3}. \quad (41)$$

В выражении (40) первый член происходит от кулоновского взаимодействия (электрон-электронного ($e-e$) и электрон-ионного ($e-j$)), а второй член — от кинетической энергии системы. Как будет показано ниже, это выражение, несмотря на свой упрощенный характер, в целом дает правильную картину поведения энергий гигантских резонансов в зависимости от L и N . В частности, из него сразу следует сделанный ранее вывод о том, что дипольные возбуждения ($L = 1$) определяются только кулоновским взаимодействием (более точно — ($e-j$)-взаимодействием).

Рассмотрим рис.11. Видно, что для малых кластеров энергии возбуждения гигантских резонансов разной мультипольности с $L > 0$ сильно различаются, и чем выше мультипольность, тем больше энергия возбуждения. С ростом N в целом имеет место тенденция уменьшения E_3 , причем при больших N величины E_3 , соответствующие резонансам раз-

Таблица 3. Отношение $\frac{(\delta N)_{\text{NLDA}}}{(\delta N)_{\text{LDA}}}$ и электрическая поляризуемость α , рассчитанные для кластеров Na_8 и Na_{20} в локальном (LDA) и нелокальном (NLDA) приближениях для плотности валентных электронов [55].
 Для сравнения приведены соответствующие экспериментальные данные. Поляризуемость α дана в единицах $\alpha_{\text{cl}} = R^3$ ($R = r_{\text{WS}} N^{1/3}$, $r_{\text{WS}} = 4$ а.е.)

Кластер	$\frac{(\delta N)_{\text{NLDA}}}{(\delta N)_{\text{LDA}}}$	α_{LDA}	α_{NLDA}	α_{exp}
Na_8	1,40	1,45	1,18	1,72
Na_{20}	1,15	1,37	1,63	1,62

ной мультипольности ($L > 1$), собираются в пучок, стремясь к некоторым постоянным значениям. Данную тенденцию отражает выражение (40). При фиксированном L вклад второго члена в нем с ростом N (и, соответственно, с ростом R) уменьшается, в то время как первый член остается постоянным.

В противоположность этой тенденции E_3 для малых мультипольностей сравнительно слабо спадают с ростом N . Более того, в случае $L = 1$ имеет место увеличение E_3 с ростом N . В [53] такое поведение объясняется диффузностью плотности электронов $n_0(r)$ на границе кластера (эффектом «spill-out», см. (37) для дипольных возбуждений). Ясно, что влияние диффузности будет наибольшим для малых кластеров (и для малых L , чтобы уменьшить конкуренцию с основной тенденцией, задаваемой вторым членом в выражении (40)). Диффузность плотности электронов не учтена в (40), вследствие чего выражение (40) не описывает указанных особенностей.

Из рис.11 также видно, что для Na-кластеров значения E_3 , полученные в квантовом подходе (Кона — Шема), учитывающем оболочечные эффекты, и в квазиклассическом подходе (Томаса — Ферми), близки только для малых и для больших N . В Ag-кластерах близость результатов имеет место только для больших N . Таким образом, как и следовало ожидать, приближение Томаса — Ферми, неплохо описывая общие тенденции, порядки величин, а также их численные значения при больших N , не может претендовать на количественное описание кластеров с

Таблица 4. Нижний и верхний пределы E_1 и E_3 для энергии возбуждения дипольного гигантского резонанса и его дисперсия σ (в эВ), рассчитанные для кластеров Na_8 и Na_{20} в локальном (LDA) и нелокальном (NLDA) приближениях для плотности валентных электронов [55]. Для сравнения приведены соответствующие экспериментальные данные

Кластер	$(E_1)^{\text{(LDA)}}$	$(E_1)^{\text{(NLDA)}}$	$(E_3)^{\text{(LDA)}}$	$(E_3)^{\text{(NLDA)}}$	E_{exp}	σ_{LDA}	σ_{NLDA}	σ_e
Na_8	2,83	2,53	3,14	2,81	2,53	0,68	0,61	0,38
Na_{20}	2,91	2,67	3,14	2,97	2,46	0,59	0,65	0,37

$N < 100$, где достаточно заметны квантовые эффекты. Здесь необходимо использовать подход Кона — Шема.

Далее, в работе [53] было показано, что, начиная с некоторого L , вклады в m_3 от $(e-e)$ - и $(e-f)$ -взаимодействий компенсируют друг друга, и E_3 определяется только вкладом от кинетической энергии. Этот эффект следует и из формулы (40): с ростом мультипольности L при фиксированном N второй (кинетический) член в (40) в конце концов становится преобладающим. Отсюда можно получить для кластера фиксированного размера значение L_{cr} , при котором возбуждения еще сохраняют свой коллективный характер. Это значение можно определить как такое, при котором вклады от кинетической энергии и кулоновского взаимодействия сравниваются по величине друг с другом. Тогда имеем [53]:

$$L_{\text{cr}} \approx 0,7r_{\text{WS}}^{1/2} N^{1/2}. \quad (42)$$

В работе [55] гигантские резонансы исследовались в модернизированном варианте модели, в котором обменно-корреляционные эффекты рассматривались в нелокальном приближении. В соответствии с [55] выход за пределы локального приближения в первую очередь заметно меняет свойства основного состояния (хотя и не сводится только к этому). В нелокальном приближении становится больше глубина одночастичного потенциала, увеличивается его диффузность и, что самое главное, вырастает число электронов δN при $r > R$, т.е. увеличивается «spill-out». Увеличение «spill-out», в свою очередь, приводит к значительному улучшению описания экспериментальных данных по электрической поляризуемости и энергиям возбуждения дипольного гигантского резонанса.

нанса. В качестве примера в табл.3 и 4 приведены результаты расчетов [55] для кластеров Na_8 и Na_{20} .

В работах [54,56] в рамках МПС были получены выражения для моментов m_1 , m_3 и m_{-1} для внешнего поля типа $j_L(qr)Y_{L0}$. Эти результаты представляют интерес для изучения электрических гигантских резонансов с $L \geq 0$ в реакциях с электронами. В [54,56] сделаны оценки, показывающие, в каких диапазонах переданного импульса q будут преимущественно проявляться гигантские резонансы поверхностного и объемного типа, а также неколлективные частично-дырочные возбуждения.

Приближение хаотических фаз (ПХФ). ПХФ представляется гораздо более информативным методом, чем МПС, поскольку позволяет исследовать случаи, когда имеется не один коллективный пик, а несколько (или много) состояний, причем различного характера (коллективные и неколлективные). На практике чаще всего реализуется именно такая ситуация. Из эксперимента известно, например, что даже в некоторых сферических кластерах (Na_{20}) имеет место значительное расщепление дипольного гигантского резонанса [26,27].

В рамках ПХФ в основном изучался гигантский дипольный резонанс. В этом плане наибольший интерес представляет серия работ [48,59—63,72], где данный резонанс был детально исследован для ряда Na и K-кластеров, причем не только для нейтральных, но и для заряженных.

В этих работах для ионов использовалась модель желе, а одночастичный потенциал для валентных электронов рассчитывался в рамках подхода Кона — Шема, но с использованием модифицированного квазиклассического приближения для плотности кинетической энергии [102]. Остаточное двухчастичное взаимодействие имело вид

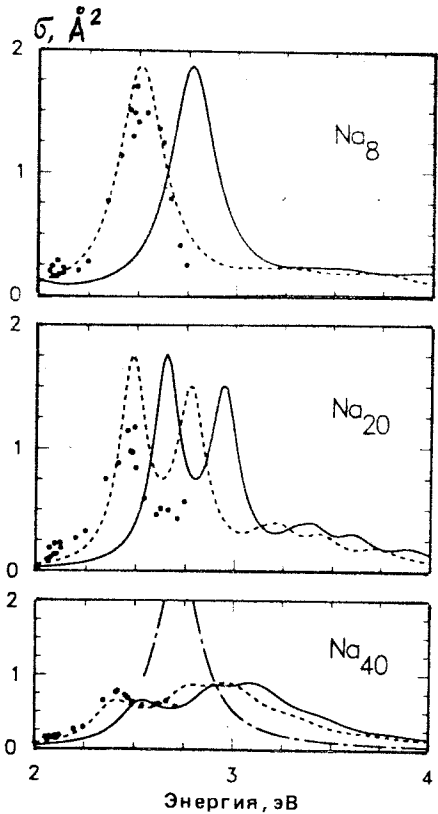
$$V(|r_1 - r_2|) = \frac{e^2}{|r_1 - r_2|} + \frac{dV_{\text{ex-corr}}[n_0]}{dn_0} \delta(|r_1 - r_2|), \quad (43)$$

где обменно-корреляционный член $V_{\text{ex-corr}}[n_0]$ в соответствии с [102] брался в виде $(r_S(r) = [3/4\pi n_0(r)]^{1/3})$

$$dV_{\text{ex-corr}}(r) = -\frac{1,222}{r_S(r)} - 0,0666 \ln\left(1 + \frac{11,4}{r_S(r)}\right). \quad (44)$$

На рис.12 представлены результаты расчетов в рамках ПХФ сечения фотопоглощения в кластерах Na_8 , Na_{20} и Na_{40} [61]. Эта группа кластеров очень удобна для исследования фрагментации гигантского дипольного резонанса, вызванной не деформацией кластера, а конфигурационным расщеплением. Действительно, с одной стороны, эти кластеры имеют сферическую форму, а с другой стороны, из эксперимента известно, что гигантский дипольный резонанс имеет в Na_8 один пик, в Na_{20} — два пика,

Рис.12. Сечение фотопоглощения, нормированное на число атомов в кластере, для кластеров Na_8 , Na_{20} и Na_{40} . Экспериментальные данные взяты из работы [27]. Сплошными линиями показаны результаты расчета [61] в рамках ПСФ с последующей «размазкой» пиков для учета температуры кластера. Для размазки использовалось распределение Лоренца с отношением ширины пика к его энергии $\Gamma/E = 0,1$ для Na_8 и Na_{40} и $0,06$ — для Na_{20} . Штриховая линия — тот же результат, но со сдвигом по шкале энергии с целью максимального перекрытия с экспериментальными данными. Штрихпунктирная линия — расчет в рамках МПС в соответствии с [26]



а в Na_{40} — виден в виде широкого и практически бесструктурного распределения [26,27].

На рис.12 видим, что расчеты вполне удовлетворительно описывают форму гигантского дипольного резонанса во всех трех кластерах, а также тенденцию увеличения энергии возбуждения резонанса с ростом N . Расчеты дают несколько завышенные значения энергий возбуждения, что может быть связано с использованием приближения локальной плотности [55].

Анализ полученных в [59,61,72] результатов указывает на ряд интересных особенностей дипольного гигантского резонанса в МК.

— Благодаря тому, что в МК остаточное взаимодействие является преимущественно дальнедействующим, оно вовлекает в формирование гигантского резонанса гораздо больше частично-дырочных возбуждений, чем, например, в атомном ядре. Поэтому гигантские резонансы в нейтральных МК фрагментированы в целом больше, чем в ядрах.

— В нейтральных и заряженных МК фрагментация дипольного гигантского резонанса существенно разная. По сравнению с нейтральными МК она заметно меньше в положительно заряженных кластерах (катионах) и заметно больше в отрицательно заряженных кластерах (анионах) [72]. Это объясняется в первую очередь значительной перестройкой среднего поля кластера, связанной с появлением заряда.

Интересен подход, развитый в работах [50,51] на базе модели вибрирующего потенциала, первоначально использованной для изучения гигантских резонансов в ядрах [103]. Этот подход приводит к уравнениям такого же вида, что и ПСФ с сепарабельными силами, но с тем важным отличием, что вид остаточных сил и значение силовой константы определяются здесь из условия согласования колебаний плотности и одночастичного потенциала. Функция отклика $\chi(\omega)$ на внешнее поле $f(\mathbf{r}) = r^L Y_{LM}$ выражается в [50,51] через одночастичную функцию отклика

$$\chi_0(\omega) = 2 \sum_k \epsilon_k \frac{\langle 0|Q|k \rangle}{\omega^2 - \epsilon_k^2} \quad (45)$$

и силовую константу

$$\kappa = -(\int \nabla Q(\mathbf{r}) \nabla (f(\mathbf{r}) n_0(\mathbf{r})) d\mathbf{r})^{-1} \quad (46)$$

с помощью уравнения ПСФ

$$\chi(\omega) = \frac{\chi_0(\omega)}{1 - \kappa \chi_0(\omega)}. \quad (47)$$

Оператор остаточного взаимодействия имеет вид

$$Q(\mathbf{r}) = \nabla V_0(\mathbf{r}) \nabla f(\mathbf{r}) + \int \frac{\nabla n_0(\mathbf{r}') \nabla f(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}', \quad (48)$$

где

$$V_0(\mathbf{r}) = \left(\frac{dV_{\text{ex-corr}}[n]}{dn} \right)_{n=n_0}. \quad (49)$$

Недостатком подхода [50,51] по сравнению с [59—63] является сепарабельный характер остаточного взаимодействия. Однако, с другой стороны, эта особенность подхода [50,51] значительно упрощает расчеты, что имеет большое значение при изучении деформированных кластеров, а также кластеров большого размера.

Метод функции линейного отклика (ФЛО). По сравнению с методами, рассмотренными выше, метод ФЛО [65—69] является наиболее строгим, так как позволяет проводить самосогласованные расчеты. Плотность ионов в ФЛО рассматривается в модели желе. Для валентных электронов используется приближение локальной плотности.

В ФЛО [65—69] индуцированная плотность электронов $n_{\text{ind}}(\mathbf{r}, \omega)$ в кластере, помещенном в осциллирующее внешнее поле $V_{\text{ex}}(\mathbf{r}, \omega) e^{-i\omega t}$, выражается через функцию отклика $\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$:

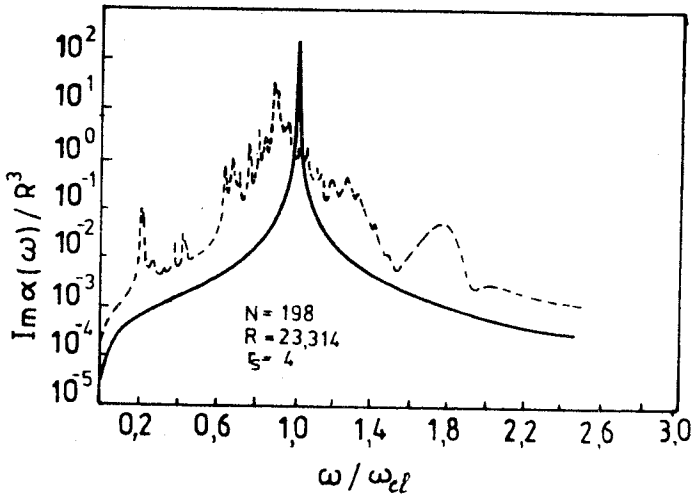


Рис. 13. Мнимая часть динамической поляризуемости $\alpha(\omega)$ в единицах R^3 , вычисленная в рамках ФЛЮ [65]. Частота дана в единицах $\omega_{cl} = \omega_p / \sqrt{3}$ для Na-кластеров. Для сравнения приведена кривая, полученная в локальной теории Друде

$$n_{ind}(\mathbf{r}, \omega) = \int d\mathbf{r}' \chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) V_{ex}(\mathbf{r}, \omega). \quad (50)$$

В зависящем от времени приближении локальной плотности (TDLDA) для функции отклика имеем интегральное уравнение

$$\begin{aligned} \chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \\ = \chi_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) + \iint d\mathbf{r}'' d\mathbf{r}''' \chi_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}'', \omega) K(\mathbf{r}'', \mathbf{r}''') \chi(\mathbf{r}''', \mathbf{r}', \omega), \end{aligned} \quad (51)$$

полученное из условия согласования одночастичной функции отклика и эффективного потенциала

$$n_{ind}(\mathbf{r}, \omega) = \int d\mathbf{r}' \chi_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) V_{eff}(\mathbf{r}, \omega). \quad (52)$$

В (51) — (52)

$$V_{eff}(\mathbf{r}, \omega) = V_{ex}(\mathbf{r}, \omega) + \int d\mathbf{r}' K(\mathbf{r}, \mathbf{r}') n_{ind}(\mathbf{r}', \omega), \quad (53)$$

$$K(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{dV_{ex-corr}[n]}{dn} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (54)$$

Одночастичная функция отклика выражается через запаздывающие функции Грина основного состояния гамильтониана.

На рис.13 в качестве примера представлены результаты [65] расчета в рамках ФЛО мнимой части динамической поляризуемости кластера, которая связана с сечением фотопоглощения соотношением

$$\sigma(\omega) = 4\pi\omega \operatorname{Im} \alpha(\omega). \quad (55)$$

Рисунок отчетливо демонстрирует возбуждения различного типа: одночастичные, а также коллективные поверхностного и объемного типа. Видно, что по сравнению с классическими частотами резонансов поверхностного и объемного типа, составляющими, соответственно, $\omega_p/\sqrt{3}$ и ω_p , самосогласованные расчеты дают заниженные значения частоты поверхностного резонанса и несколько завышенные значения частоты объемного резонанса. В [65] эти различия объясняются конкуренцией двух эффектов: 1) квантованием одночастичного спектра, приводящим к увеличению частот по сравнению с классическим рассмотрением, и 2) эффектом «spill-out», приводящим к понижению частот. Ясно, что для резонанса поверхностного типа доминирующим будет второй эффект, а для объемных резонансов — первый. Этим и объясняются указанные выше различия.

Подход Кресина (ПК). Подход В.Кресина [9,57,58] привлекателен тем, что в нем для целого ряда характеристик гигантского дипольного резонанса удастся получить аналитические выражения, что существенно облегчает их анализ. В идейном плане ПК основывается на работе [107]. Суть метода состоит в следующем. Берутся уравнения самосогласованного типа для электрона во внешнем поле, записанные в ПХФ (аналогично методу ФЛО). На основе аргументации квазиклассического характера утверждается, что в случае дипольных полей основной вклад в уравнения дают одночастичные переходы между соседними уровнями λ и λ' , энергия которых $|\varepsilon_\lambda - \varepsilon_{\lambda'}| \approx 0,1-0,3$ эВ много меньше энергии гигантского дипольного резонанса $\omega \geq 2$ эВ. В результате можно провести разложение уравнений, используя величину $(\varepsilon_\lambda - \varepsilon_{\lambda'})/\omega$ как малый параметр и оставляя только члены первого порядка. Если еще учесть, что производная плотности электронов в МК имеет пик на его границе, то можно использовать дополнительное разложение в районе $r \cong R$, оставляя только члены, линейные по $(r - R)$. В итоге даже при учете диффузности на границе МК («spill-out»), можно получить простое аналитическое выражение для собственных (внешнее поле равно нулю) частот дипольных коллективных возбуждений [9,57]:

$$6 \left(\frac{\omega_\pm}{\omega_p} \right)^2 = 3g(R) + 1 \pm \{ [3g(R) - 1]^2 + 24q(1 - 3q) \}^{1/2}, \quad (56)$$

где

$$g(r) = n_0(r)/n^+, \quad (57)$$

$$q = 1/R \int_{r>R} dr g(r). \quad (58)$$

Величина q , очевидно, является мерой эффекта «spill-out». Из (56) видно, что $g(R)$ и q являются единственными входными параметрами. При этом для их определения достаточно знать плотность валентных электронов в основном состоянии $n_0(r)$. Плотность электронов в ПК обычно рассчитывается в приближении Томаса — Ферми. Однако, в отличие от случая атомов, здесь не приходится решать дифференциальные уравнения. В [9,108] показано, что, благодаря сравнительно равномерному распределению положительного заряда в МК, для величины $g(R)$ и q опять же удастся получить аналитические выражения [108]. Эти выражения не содержат каких-либо подгоночных параметров.

Уравнение (56) имеет два решения: ω_- и ω_+ . Их физический смысл становится понятным, если рассмотреть предельный случай МК с резким краем и с $n_0(r) = n^+$. Тогда «spill-out» отсутствует, а для входных величин имеем $q = 0$, $g(r) = 1$ при $r < R$ и $g(r) = 0$ при $r > R$. Этот случай соответствует классическому пределу, имеющему место для больших кластеров. В результате $\omega_- = \omega_p/\sqrt{3}$ и $\omega_+ = \omega_p$, что есть не что иное, как частоты собственных дипольных колебаний поверхностного и объемного типа в классической металлической частице [101]. Подчеркнем, что выше речь шла, как правило, о гигантском дипольном резонансе поверхностного типа. К нему же относятся и практически все экспериментальные данные о дипольных возбуждениях в МК. Объемный дипольный резонанс расположен выше по энергии (для натриевых кластеров выше порога ионизации), и экспериментальные данные о нем в МК крайне скудны.

В реальных кластерах не очень больших размеров объемный и поверхностный дипольные резонансы частично смешаны, хотя в целом и сохраняют свою индивидуальность. Как видно из уравнения (56), данное смешивание в значительной степени обусловлено эффектом «spill-out». В работах [9,58] утверждается, что именно смешивание поверхностной и объемной ветвей дипольного гигантского резонанса ответственно за то, что в некоторых малых МК полученная в реакции фотопоглощения сила $E1$ -переходов явно недостаточна для исчерпывания правила сумм Томаса — Райха — Куна. Действительно, если в твердом теле объемные (плазменные) дипольные колебания имеют строго продольный характер и не могут возбуждаться γ -квантами, обладающими поперечной поляризацией, то в МК, в силу малости размеров системы и, соответственно,

большой роли поверхностных эффектов, это возможно. В небольших МК объемная ветвь гигантского дипольного резонанса имеет примесь поверхностной ветви, вследствие чего она может возбуждаться в реакции фотопоглощения, оттягивая на себя часть $E1$ -силы. Эта часть $E1$ -силы сосредоточена выше по энергии, не столь ярко выражена и, видимо, не схватывается измерениями, в основном нацеленными на область возбуждения поверхностной ветви дипольного резонанса. Заметим здесь, однако, что дополнительной причиной малости силы $E1$ -переходов, извлеченной из эксперимента, может быть и обычная фрагментация (конфигурационное расщепление) дипольных возбуждений, из-за которой часть $E1$ -силы может находиться в «подложке».

Другим интересным эффектом, исследованным в ПК, является расщепление поверхностного дипольного резонанса на два пика сравнимой интенсивности в сферических МК [9,58]. Было показано, что данный эффект обусловлен взаимодействием коллективного возбуждения с одночастичным, имеющим близкую энергию. Природа этого эффекта та же, что и известного резонанса Ферми в молекулах.

8. БОЛЬШИЕ КЛАСТЕРЫ И СУПЕРБОЛОЧКИ

С момента открытия в 1984 г. оболочек в МК постоянно дискутировались вопросы о том, сколько вообще оболочек «ядерного» типа может существовать в МК, где то предельное число атомов, при котором пропадает среднее поле, аналогичное тому, что есть в атомах и ядрах. Не останавливаясь на истории развития этих вопросов в течение последних семи лет, сразу перейдем к современной ситуации.

Основные эксперименты в данном направлении проводились в Копенгагене [23, 24] и Штутгарте [25]. В настоящее время уже имеются экспериментальные данные о существовании в Na-кластерах с числом атомов до 3000 по крайней мере 23 оболочек «ядерного» типа [23,24]. На рис.14 приведены экспериментальные характеристики, из которых в [23,24] извлекались значения магических чисел, соответствующих этим оболочкам. Из рисунка видно, что чем больше кластер, тем более сложные комбинации измеренных интенсивностей приходится использовать для извлечения магических чисел и тем ниже надежность результата. В принципе данные измерения вроде бы позволяют сделать вывод о том, что оболочки типа ядерных выживают в Na-кластерах по крайней мере до $N \approx 3000$. Однако к такому выводу пока следует относиться с достаточной степенью осторожности. Дело в том, что независимые измерения группы из Штутгарта [25], проведенные для относительно холодных Na-

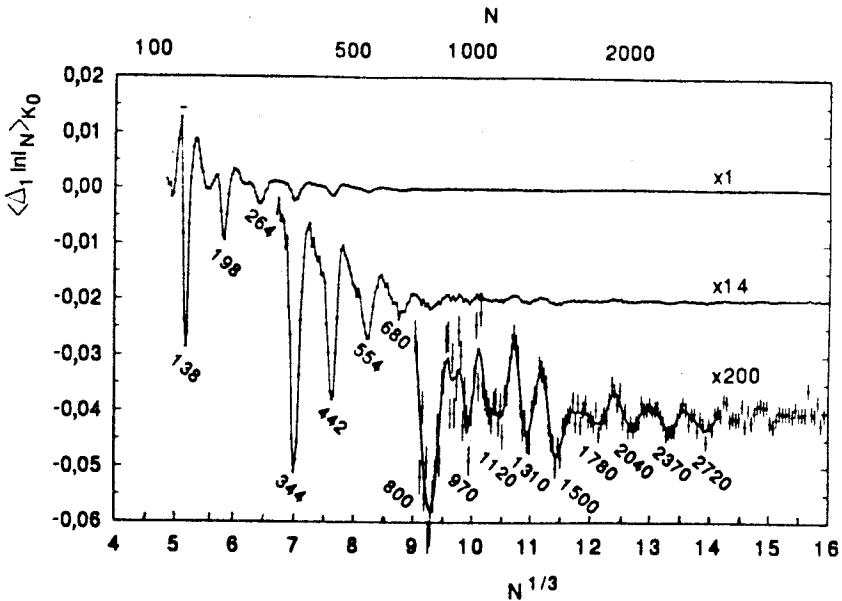


Рис.14. Экспериментальные характеристики, из которых в [23,24] извлекались значения магических чисел для Na-кластеров

кластеров ($T \approx 100$ К) с N до 20000, показали, что при $N \approx 1400$ происходит перестройка структуры кластеров: ряд магических чисел, соответствующих оболочкам типа ядерных, переходит в ряд магических чисел, соответствующих икосаэдральной структуре. Таким образом, пока можно говорить с определенной уверенностью о выживании оболочек ядерного типа в Na-кластерах только для кластеров с $N \leq 1400$. Не исключено также, что критическое значение N , при котором происходит указанный структурный переход, зависит от ряда условий (например, температура кластеров на выходе пучка в эксперименте [25] была существенно ниже, чем в экспериментах [23,24]).

В табл.5 приведена сводка экспериментальных данных из работ [23—25] о магических числах в Na-кластерах, а также соответствующие теоретические значения, полученные из расчетов с одночастичным потенциалом Саксона — Вудса [22]. В работе [22] вычислялась полная энергия системы как сумма одночастичных энергий, соответствующих заполненным состояниям. Затем из полной энергии вычиталась гладкая часть $E_{av} = -4,34N + 2,96N^{2/3}$ эВ. Тем самым находилась оболочечная часть

Таблица 5. Теоретические [22] и экспериментальные [23—25] значения магических чисел в Na-кластерах

Номер оболочки	Теория [22]	Эксперимент [23,24]	Эксперимент [25]
1	2	2	2
2	8	8	8
3	20	20	18/20
4	40	40	34/40
5	58/68	58	58
6	92	92	90/92
7	138	138	138
8	198	196	198±2
9	254/268	264	263±5
10	338	344	341±5
11	440	442	443±5
12	562	554	557±5
13	694	680	700±15
14	832	800	840±15
15	1012	970	1040±20
16	1100	1120	—
17	1216	—	1220±20
18	1314	1310	1430±20
19	1516	1500	1980*
20	1760	1780	2820*
21	2048	2040	3800*
22	2334/2368	2370	5070*
23	2672	2720	6550*
24	3028		8170*
25	3438		10200*
26	3848		12500*
27	4154		15100*
28			18000*
29			21300*

Примечание. Через косую черту даны значения магических чисел, для которых оболочечные части энергии связи системы имеют близкие значения. Звездочкой помечены магические числа, соответствующие икосаэдральной структуре кластеров.

энергии связи системы. Значения N , при которых абсолютные значения оболочечной энергии имели максимум, считались магическими. Из таблицы видно, что расчеты [22] находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными. Следует отметить, что для больших кластеров (с $N > 138$) расчеты были сделаны раньше, чем появились экспериментальные данные.

Рассмотрим теперь супероболочки в МК. Как уже говорилось, супероболочки сначала были предсказаны теоретически [21,22], а потом уже открыты экспериментально [23]. В соответствии с [21,22] супероболочки

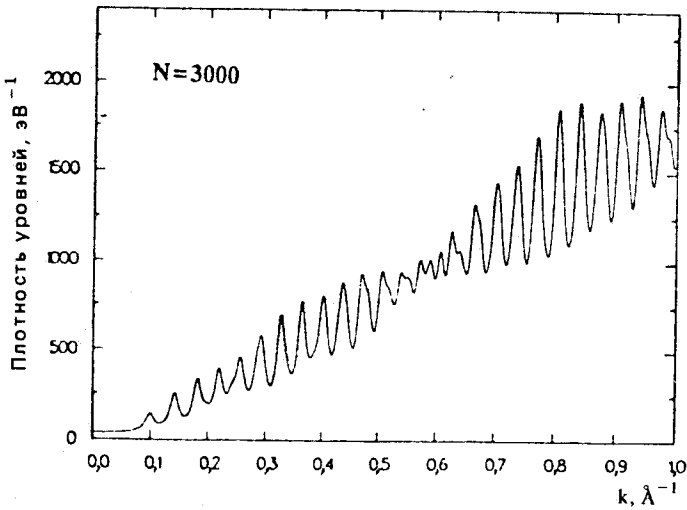


Рис.15. Плотность одночастичных уровней, вычисленная в работе [21] с потенциалом Саксона — Вудса для кластера Na_{3000} . По оси абсцисс отложено волновое число k , связанное с энергией возбуждения кластера E соотношением $k = \sqrt{2m(E - V_0)}/\hbar$, где $V_0 = -6,0$ эВ

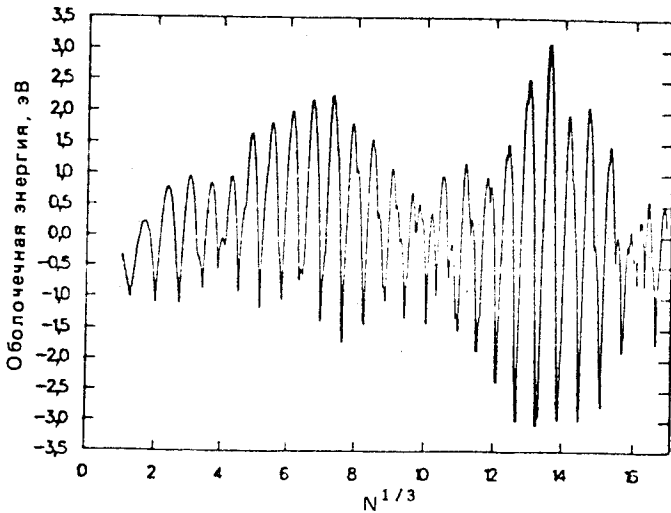


Рис.16. Оболочечная часть энергии связи Na-кластера как функция $N^{1/3}$ [23]

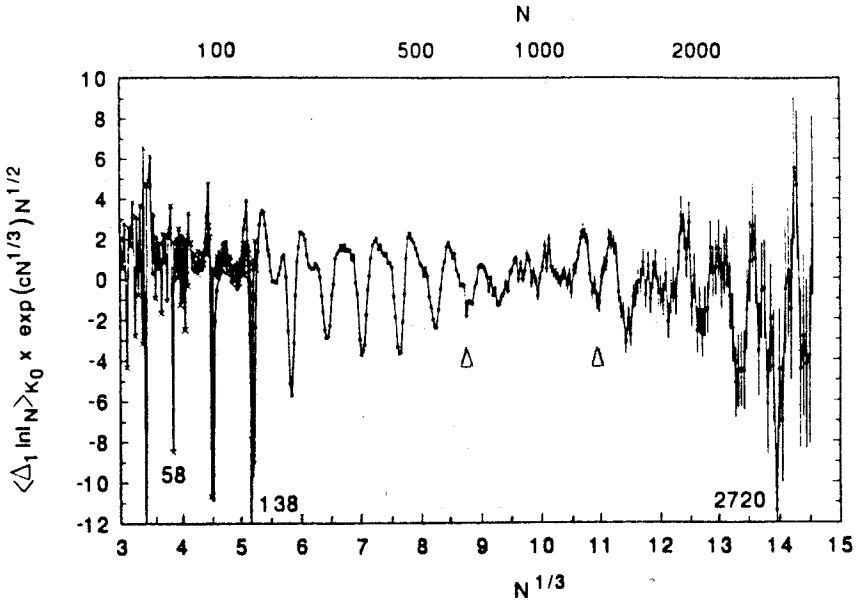


Рис.17. Экспериментальные данные [23], демонстрирующие проявление супероболочек в Na-кластерах

могут проявляться только в системах, содержащих достаточно большое число частиц (порядка тысячи). Ни атом, ни ядро здесь не подходят. Единственным, известным на сегодняшний день объектом, где можно изучать супероболочки, являются МК.

Чтобы определить, что понимается под супероболочками, рассмотрим рис.15 и 16, демонстрирующие, как в соответствии с расчетами [21] должны проявляться супероболочки в зависимости плотности электронов от их волнового числа (энергии возбуждения), а также в зависимости оболочечной энергии от N . Из рисунков видно, что в обоих случаях на осцилляции с большой частотой (каждая осцилляция соответствует одной оболочке) накладываются осцилляции с малой частотой, т.е. имеет место огибающая высокочастотных колебаний. Такого рода огибающая и называется супероболочкой. На рис.17 показано, как супероболочка проявляется в эксперименте.

Качественное объяснение природы супероболочек, подкрепленное затем расчетами, было дано в [21,22]. Известно, что с увеличением числа частиц в квантовой системе энергетическое расстояние между оболочками уменьшается. С другой стороны, МК имеют некоторую температу-

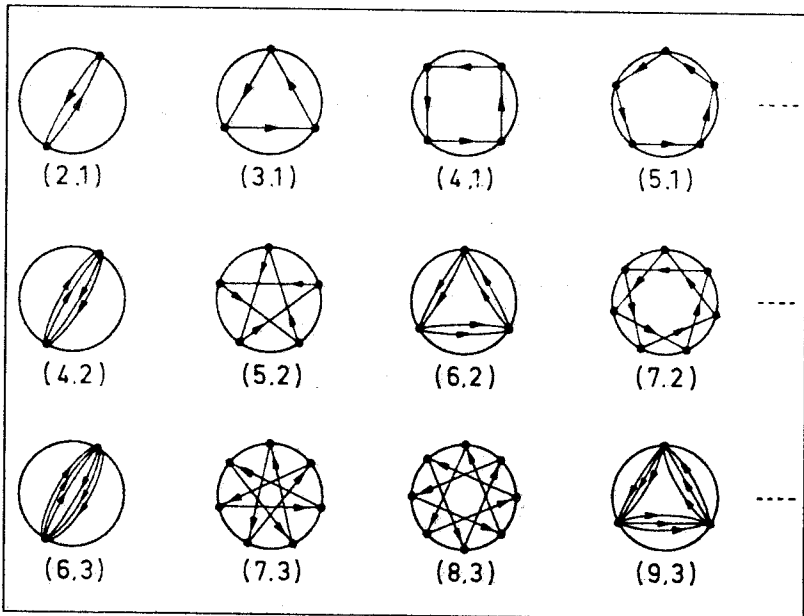


Рис.18. Примеры замкнутых траекторий движения частицы в сферическом вибраторе [104]

ру. Ясно, что с ростом числа атомов в кластере энергетическое расстояние между оболочками на определенном этапе сравняется по порядку величины с температурой. Тогда за счет температуры будет иметь место размывание оболочек.

В работе [104] было показано, что оболочки в ядрах и т.д., являющиеся характерным свойством квантовых систем, имеют классический аналог в виде периодических замкнутых орбит движения частицы в сферическом вибраторе. Эти орбиты имеют различную форму и длину. Простейшие из них изображены на рис.18. Включение температуры приводит к размыванию и запутыванию этих орбит, причем тем больше, чем длиннее орбита. В результате выживают только простейшие орбиты. Как было показано в [104], это будут орбиты треугольной и четырехугольной формы. Данные орбиты можно рассматривать как два колебания с близкими амплитудами и частотами. В этом случае, как известно, появляются биения, т.е. наложение на колебания высокой частоты колебаний низкой частоты. В этом и состоит суть супероболочек. Из вышесказанного также становится понятным, почему для проявления супероболочек система должна иметь достаточно много частиц. Интересно

отметить, что супероболочки являются, по существу, первым экспериментальным подтверждением идей, высказанных в работе [104]. В этом плане МК представляют собой интереснейший объект для исследования связи между свойствами квантовой и классической систем.

9. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Цель настоящего обзора — познакомить физиков-ядерщиков с молодой и бурно развивающейся сейчас областью — физикой металлических кластеров. В нем представлены первичные сведения о МК, а также ряд направлений, вызывающих сейчас наибольший интерес: оболочки в МК, деформация, гигантские резонансы и супероболочки.

Из изложенного материала видно, что МК действительно имеют много общего с ядром и в этом плане являются для физиков-ядерщиков весьма привлекательным объектом исследований. В первую очередь, это касается теоретиков. Многие теоретические модели и подходы, развитые в теории ядра, уже перенесены в физику МК. Немало известных физиков-ядерщиков начали активную деятельность в этой области. Не исключено, что через некоторое время появится обратная связь: наработки в физике МК помогут развить новые методы для исследования атомных ядер, дадут возможность взглянуть с новых позиций на казалось бы уже изученные эффекты в ядре.

Включиться в исследование МК могут и специалисты по экспериментальной ядерной физике. Это, в первую очередь, те, кто работает с лазерами. Как уже говорилось, лазеры можно эффективно использовать для получения пучков кластеров. Для этой же цели можно применять тяжелые ионы. Упругое рассеяние тепловых нейтронов можно было бы использовать для исследования ионной решетки кластера и его формы.

Может сложиться впечатление, что на начальных этапах своего развития физика МК просто копирует ядерную физику. Отчасти это действительно так. Ядерная физика обладает огромным потенциалом. И желание использовать этот потенциал в новой области выглядит вполне естественным и разумным. Подчеркнем, однако, что данный процесс не сводится к тривиальному копированию. Он несет новое знание, причем фундаментального характера. Достаточно упомянуть открытие супероболочек, интереснейшую информацию о возможном количестве оболочек в ферми-системе.

Несколько слов о перспективах исследования МК. В качестве общего замечания хотелось бы отметить, что в некоторых отношениях МК представляют собой более удобный объект для изучения глобальных свойств ферми-систем, чем атомное ядро: в МК известно взаимодействие, МК мо-

гут иметь гораздо больше частиц, чем атомное ядро, МК могут быть как заряженными, так и нейтральными. Если же говорить о конкретных направлениях, то здесь наиболее многообещающими выглядят следующие: возможность спаривания в МК (механизмы спаривания, связь с ВТСП), деформация в МК (новые формы, глобальные тенденции, деформация в кластерах с большим числом частиц), магнитные гигантские резонансы (в силу слабости в МК спин-орбитального взаимодействия орбитальная и спиновые моды в МК должны быть, в отличие от атомных ядер, развязаны), заряженные и смешанные МК. Кластеры интересны и с точки зрения практических приложений. Здесь возможны интересные выходы на физику аэрозолей, порошковые технологии, катализ, сверхпроводимость, физику сплавов и т.д.

В физике МК появляются все новые и новые направления. Часть из них обрисована в обзоре очень кратко. В дальнейшем предполагается написать более широкий обзор, включив в него такие разделы, как спаривание в МК, деление, температура в МК, смешанные МК, основные экспериментальные методики и т.д. Предполагается также дать информацию о некоторых других экзотических объектах, которые имеют немало общего с атомным ядром. Это гелиевые кластеры [8, 109], фуллерены [8, 110] и квантовые точки [111]. Физика этих систем возникла сравнительно недавно и переживает сейчас бурный подъем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Knight W.D., Clemenger K., de Heer W.A. et al. — *Phys. Rev. Lett.*, 1984, vol.52, p.2141.
2. Knight W.D., de Heer W.A., Clemenger K., Saunders W.A. — *Solid State Commun.*, 1985, vol.53, p.445.
3. Knight W.D., Clemenger K., de Heer W.A., Saunders W.A. — *Phys.Rev.*, 1985, vol.B31, p.2539.
4. Saunders W.A., Clemenger K., de Heer W.A., Knight W.D. — *Phys.Rev.*, 1985, vol.B32, p.1366.
5. Katakuse I., Ichihara T., Fujita Y. et al. — *Int.J.Mass Spectr. and Ion Proces.*, 1986, vol.67, p.229; vol.69, p.109.
6. Ekardt W. — *Phys.Rev.*, 1984, vol.B29, p.1558.
7. De Heer W.A., Knight W.D., Chou M.Y. et al. — *Solid. State Phys.*, 1987, vol.40, p.93.
8. Bjornholm S. — *Contemp.Phys.*, 1990, vol.31, №5, p.309.
9. Kresin V. — *Sub. to Phys. Rep.*, 1992.
10. Nesterenko V.O. — *Proc. of 4th Int. Sem. on Nucl.Phys. Italy, Amalfi*, 1992.
11. Давыдов А.С. — *Квантовая механика*. М.: Физматгиз, 1963, с.573.
12. Arvati S. et al. — *Nuovo Cimento*, 1989, vol.D7, p.1063.
13. vom Felde A., Fink J., Ekardt W. — *Phys.Rev.Lett.*, 1988, vol.61, p.2249.
14. Gohlich H., Lange T., Bergmann T., Martin T.P. — *Phys. Rev. Lett.*, 1990, vol.65, p.748.
15. Clemenger K. — *Phys.Rev.*, 1985, vol.B32, p.1359.
16. Echt O., Sattler K., Recknagel E. — *Phys.Rev.Lett.*, 1981, vol.47, p.1121.

17. Echt O. et al. — 25th Faraday Symposium on Large Gas Phase Clusters. Univ. of Warwick, 1989.
18. Farges J. et al. — *J.Chem.Phys.*, 1986, vol.84, p.3491.
19. Hopkins J.B., Langridge-Smith P.R.R., Morse M.D., Smalley R.E. — *J. Chem. Phys.*, 1983, vol.78, p.1627.
20. Tomanek D., Schluter M.A. — *Phys.Rev.Lett.*, 1991, vol.67, p.2331.
21. Nishioka H. — *Z.Phys.D — Atoms, Molecules and Clusters*, 1991, vol.19, p.19.
22. Nishioka H., Hansen K.I., Mottelson B.R. — *Phys.Rev.*, 1990, vol.B42, p.9377.
23. Pedersen J., Bjornholm S., Borggreen J. et al. — *Nature*, 1991, vol.353.
24. Bjornholm S. et al. — *Z.Phys.D — Atoms, Molecules and Clusters*, 1991, vol.19, p.47.
25. Martin T.P., Bergmann T., Gohlich H., Lange T. — *Chem. Phys. Lett.*, 1990, vol.172, p.209.
26. Selby K. et al. — *Phys.Rev.*, 1989, vol.B40, p.5417.
27. Selby K. et al. — *Z.Phys.D — Atoms, Molecules and Clusters*, 1991, vol.19, p.43.
28. Nesterenko V.O., Shirikova N.Yu. — *JINR, Dubna*, 1993, to be published.
29. Pashkevich V.V., Frauendorf S. — *Sub. to Z.Phys.D — Atoms, Molecules and Clusters*, 1992.
30. Hamamoto I., Mottelson B., Xie H., Zhang X.Z. — *Z.Phys.D — Atoms, Molecules and Clusters*, 1991, vol.21, p.163.
31. Katakuse I., Ito H., Ichihara T. — *Int. J. Mass Spectr. and Ion Proces.*, 1990, vol.97, p.47.
32. Martin T.P. et al. — *Sub. to Chem.Phys.Lett.*, 1992.
33. Strutinsky V.M. — *Nucl.Phys.*, 1967, vol.95, p.420.
34. Струтинский В.М. — *ЯФ*, 1968, т.3, с.614.
35. Nakamura M. et al. — *Techn.Rep. of ISSP, ser.A*, 1990, n.2259.
36. Lipparini E., Vitturi A. — *Z. Phys. D — Atoms, Molecules and Clusters*, 1990, vol.17, p.57.
37. Garcias F., Alonso J.A., Lopez J.M., Barranko M. — *Phys. Rev.*, 1991, vol. B43, p.9459.
38. Rubchenya V.A. — *Lect. Notes in Phys.*, 1991, vol.404, p.98; *Proc. Int. Conf. on Nucl. Phys. Concepts in Study of Atomic Cluster Physics, Bad Honnef FRG (1991)*, (Eds. R.Schmidt, H.O.Lutz, R.Dreizler).
39. Barranko M. et al. — *Z.Phys.D — Atoms, Molecules and Clusters*, 1992, vol.22, p.659.
40. Lipparini E. — *Preprint UTF239, Trento*, 1991.
41. Schriver K.E. et al. — *Phys.Rev.Lett.*, 1990, vol.64, p.2539.
42. Laiting K. et al. — *Z.Phys.D — Atoms, Molecules and Clusters*, 1989, vol.13, p.161.
43. Kappes M.M. et al. — *Chem.Phys.Lett.*, 1988, vol.143, p.251.
44. Persson J.L. — *Thesis Univ. of California, Los Angeles*, 1991.
45. Penzar Z., Ekardt W. — *Z. Phys. D — Atoms, Molecules and Clusters*, 1991, vol.19, p.109.
46. Tiggesbaumker J. et al. — *Chem.Phys.Lett.*, 1992, vol.190, p.42.
47. Parks J.N., McDonald S.A. — *Phys.Rev.Lett.*, 1989, vol.62, p.2301.
48. Yannouleas C., Broglia R.A. — *Ann. Phys.*, 1992, vol.217, p.105
49. Bertsch G., Ekardt W. — *Phys.Rev.*, 1985, vol.B32, p.7659.
50. Lipparini E., Stringari S. — *Z.Phys.D — Atoms, Molecules and Clusters*, 1991, vol.18, p.193.
51. Lipparini E. — *Preprint UTF200, Trento*, 1991.
52. Brack M. — *Phys.Rev.*, 1989, vol.B39, p.3533.
53. Serra L.I., Garcias F., Barranko M. et al. — *Phys.Rev.*, 1989, vol.B39, p.8247.
54. Serra L.I., Garcias F., Barranko M. et al. — *Phys.Rev.*, 1990, vol.B41, p.3434.
55. Rubio A., Balbas L.C., Serra L.I., Barranko M. — *Phys.Rev.*, 1990, vol.B42, p.10950.
56. Serra L.I., Garcias F., Barberan N. et al. — *Z.Phys.D — Atoms, Molecules and Clusters*, 1991, vol.19, p.89.

57. Kresin V. — *Phys.Rev.*, 1990, vol.B42, p.3247.
58. Kresin V. — *Z.Phys.D — Atoms, Molecules and Clusters*, 1991, vol.19, p.105.
59. Yannouleas C., Broglia R.A., Brack M., Bortignon P.F. — *Phys.Rev.Lett.*, 1989, vol.63, p.255.
60. Yannouleas C., Pacheco J.M., Broglia R.A. — *Phys.Rev.*, 1990, vol.B41, p.6088.
61. Yannouleas C., Broglia R.A. — *Phys.Rev.*, 1991, vol.A44, p.5793.
62. Yannouleas C., Broglia R.A. — *Europhys.Lett.*, 1991, vol.15, p.843.
63. Broglia R.A., Pacheco J.M., Yannouleas C. — *Phys.Rev.*, 1991, vol.B44, p.5901.
64. Pacheco J.M., Broglia R.A., Mottelson B.R. — *Z.Phys.D — Atoms, Molecules and Clusters*, 1991, vol.21, p.289.
65. Ekardt W. — *Phys.Rev.Lett.*, 1984, vol.52, p.1925.
66. Ekardt W. — *Phys.Rev.*, 1985, vol.B31, p.6360.
67. Ekardt W. — *Phys.Rev.*, 1987, vol.B36, p.4483.
68. Penzar Z., Ekardt W., Rubio A. — *Phys.Rev.*, 1990, vol.42, p.5040.
69. Ekardt W., Penzar Z. — *Phys.Rev.*, 1991, vol.B42, p.1322.
70. Wassermann B., Ekardt W. — *Z. Phys. D — Atoms, Molecules and Clusters*, 1991, vol.19, p.97.
71. Barberan N., Bausells J. — *Phys.Rev.*, 1985, vol.B31, p.6354.
72. Yannouleas C. — *Sub. to Chem.Phys.Lett.*, 1992.
73. Bertsch G.F., Oberhofer N., Stringari S. — *Z.Phys.D — Atoms, Molecules and Clusters*, 1991, vol.20, p.123.
74. Brack M., Genzken O., Hansen K. — *Z.Phys.D — Atoms, Molecules and Clusters*, 1991, vol.19, p.51.
75. Yannouleas C., Jena P., Khanna S.N. — *Contr. to Int. Symp. on Phys. and Chem. of Finite Systems: From Clusters to Crystals*. Richmond, Virginia, USA, 1991.
76. Ekardt W., Penzar Z. — *Phys.Rev.*, 1988, vol.B38, p.4273.
77. Амусья М.Я., Шагинян В.Р. — *Препринт ЛИЯФ №1690, Л.*, 1991.
78. Толоконников С.В., Фаянс С.А. — *Письма в ЖЭТФ*, 1982, т.35, с.403.
79. Iachello F., Lipparini E., Ventura A. — *Phys.Rev.*, 1992, vol.B45, p.4431.
80. Seidl M., Spina M.E., Brack M. — *Z.Phys.D — Atoms, Molecules and Clusters*, 1991, vol.19, p.101—103.
81. Bastug T. et al. — *Z.Phys.D — Atoms, Molecules and Clusters*, 1991, vol.22, p.641—644.
82. Koskinen M., Lipas P.O., Hammaren E., Manninen M. — *Preprint of University of Jyväskylä, JYFL 6/92*, 1992.
83. Koskinen M. et al. — *Lect. Notes in Phys.*, 1991, vol.404, p.335; *Proc. Int. Conf. on Nucl. Phys. Concepts in Study of Atomic Cluster Physics, Bad Honnef FRG (1991)*, (Eds. R.Schmidt, H.O.Lutz, R.Dreizler). — *Preprint of University of Jyväskylä, JYFL 6/92*, 1992.
84. Hohenberg P., Kohn W. — *Phys.Rev.*, 1964, vol.136, p.864B.
85. Kohn W., Sham L.J. — *Phys.Rev.*, 1965, vol.140, p.1133A.
86. Lang N.D., Kohn W. — *Phys.Rev.*, 1970, vol.B1, p.4555.
87. Snider D.R., Sorbello R.S. — *Phys.Rev.*, 1983, vol.B28, p.5702.
88. Nilsson G. — *Dan. Vidensk. Selsk. Mat. Fys. Medd.*, 1955, vol.29, №16.
89. Gustafson C., Lamm I.L., Nilsson G. — *Ark. Phys.*, 1967, vol.36, p.613.
90. Chou M.Y., Cleland A., Cohen M.L. — *Priv. commun.*
91. Anagnostatos G.S. — *Phys.Lett.*, 1991, vol.A154, p.169.
92. Anagnostatos G.S. — *Phys.Lett.*, 1991, vol.A157, p.65.
93. Mansikka-aho J., Manninen M., Hammaren E. — *Z.Phys.D — Atoms, Molecules and Clusters*, 1991, vol.21, p.271.
94. Гареев Ф.А. и др. — *ЭЧАЯ*, 1973, т.4, вып.2, с.357.
95. Lo Iudice N., Palumbo F. — *Phys.Rev.Lett.*, 1978, vol.41, p.1532.
96. Batson P.E. — *Surf.Sci.*, 1985, vol.156, p.720.

97. Sprösser-Prou J., vom Felde A., Fink J. — *Phys.Rev.*, 1989, vol.B40, p.5799.
98. Lipparini E., Stringari S. — *Phys.Rep.*, 1989, vol.175, p.103.
99. Casas M., Martorell J. — *Nucl.Phys.*, 1988, vol.A490, p.329.
100. Bohigas O. et al. — *Phys.Rep.*, 1979, vol.51, p.267.
101. Mie G. — *Ann.Phys.*, 1908, vol.25, p.377.
102. Gunnarsson O., Lundquist B.I. — *Phys.Rev.*, 1976, vol.B13, p.4274.
103. Lipparini E., Stringari S. — *Nucl.Phys.*, 1981, vol.A371, p.430.
104. Balian R., Bloch C. — *Ann.Phys.*, 1971, vol.69, p.76.
105. Beck D.E. — *Phys.Rev.*, 1984, vol.B30, p.6935.
106. Bonacic-Koutecky V., Fantucci P., Koutecky J. — *Chem.Rev.*, 1991, vol.91, p.1035.
107. Lushnikov A.A., Simonov A.J. — *Z.Phys.*, 1974, vol.270, p.17.
108. Kresin V. — *Phys.Rev.*, 1988, vol.B38, p.3741.
109. Stringary S. — *Z.Phys.D — Atoms, Molecules and Clusters*, 1991, vol.20, p.219.
110. Smalley R.E. — *Acc.Chem.Res.*, 1992, vol.25, 3, p.98.
111. Proc. 8th Intern. Conf. on the Electronic Properties of Two-Dimensional Systems — *Surf.Sci.*, 1990, vol.229.
112. Mottelson B.R. — *Clustering Phenomena in Atoms and Nuclei*. Springer Series in Nucl. and Phys.; Int. Conf. on Nucl. and Atomic Clusters, Turku, Finland, 1991, p.571.