

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА ОЦК-ЛИТИЯ В УСЛОВИЯХ ВНЕШНЕГО ВОЗДЕЙСТВИЯ

В. А. Попов^{*}, *А. В. Попов*^{**}

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

Поступила в редакцию 16 мая 2022 г.,
после переработки 09 июня 2022 г.
Принята к публикации 20 июня 2022 г.

На примере лития рассмотрена оригинальная методика описания возбужденных состояний электронов в кристаллических структурах. Показано, что спектр электронов в литии претерпевает незначительные изменения при больших значениях параметра решетки вплоть до 8.77 боровских радиусов. Времена жизни возбужденных электронов внешних состояний s - и p -симметрии существенно различаются при значениях параметра решетки $d < 8.77$ боровских радиусов. Обнаружено метастабильное кристаллическое состояние ОЦК-лития, почти не зависящее от мощности возбуждения при значении постоянной решетки, равном 6.55 боровских радиуса, соответствующем значению постоянной ОЦК-решетки лития в основном состоянии.

DOI: 10.31857/S004445102211013X
EDN: LAAGNI

1. ВВЕДЕНИЕ

Литий является одним из наиболее изученных щелочных металлов. Он имеет единственный валентный электрон, что позволяет с легкостью использовать модель почти свободных электронов. В связи с этим первые успехи были достигнуты в изучении электронной структуры так называемого «объемного» лития. Позже появились работы по структурным свойствам малых кластеров лития. Так, в работе [1] впервые были изучены структуры Li_3 и Li_4 , в работе [2] — кластеры Li_n ($n = 3–6$), а в работе [3] проведено первое систематическое изучение зависимости геометрии кластера от электронной структуры. Дальнейшие исследования были направлены на уточнение ранее обнаруженных структур и поиск новых стабильных структур [4–8]. В работе [9] на примере кластеров лития было показано, что металлические кластеры похожи в электронном строении на простые молекулы. Так, электронные состояния и химические связи кластеров Li_4 , Li_{10} и Li_8 схожи с молекулами F_2 , N_2 , и CH_4 соответственно.

В работе [10] проведено сравнение результатов расчета различными методами теоретического исследования кластеров лития.

Стоит отметить, что электронная структура и связанные с ней физико-химические свойства для кристаллического лития в основном состоянии изучалась давно и многими авторами (см., например, работы [11–13] и ссылки к ним). Результаты исследования электронного строения лития от малых кластеров Li_n ($n = 4–40$) до объемного металла и поверхностей представлены в обзоре [14]. Свойства электронов металлического лития в условиях тепловых, оптических, рентгеновских и примесных возбуждений настолько небольшой интенсивности, что позволило пренебречь изменениями энергетической зонной структурой, рассмотрены в [15–17]. Однако вопрос о механизме формирования кристаллического лития в условиях внешнего воздействия остается открытым. Электроны формируемых систем испытывают орбитальные переходы, приводящие к образованию возбужденных структур с различным временем жизни, что добавляет существенные трудности не только при теоретическом описании, но и при экспериментальном изучении происходящих процессов. При этом особого внимания заслуживают методы, основывающиеся на первых принципах квантовой механики, не требующие введения каких-либо эмпирических параметров.

^{*} E-mail: pva379@mail.ru

^{**} E-mail: Popov.Barnaul@mail.ru

Один из подходов к описанию возбуждений опирается на формализм многочастичной теории возмущений, позволяющей учесть все взаимодействия между частицами. Данная теория дает адекватные результаты в случае, если возмущения малы [18]. Если же возмущения велики, то возникает ряд трудностей технического характера. При этом остается открытым вопрос и об учете сплошного спектра в задаче на собственные значения энергии электронов. До сих пор отсутствуют четкие критерии, позволяющие ограничить бесконечный набор дискретных состояний и континуум. Для описания динамики электронов в металлах часто используют теорию ферми-жидкости. При этом низкоэнергетические возбуждения системы описываются с помощью невзаимодействующих фермионов — квазичастиц, являющихся, по сути, долгоживущими возбуждениями, скорость затухания которых определяется мнимой частью собственной энергии квазичастицы. Эволюция такой системы описывается при помощи одночастичной функции Грина. Для функции Грина системы с обычным кулоновским взаимодействием между электронами существует строгое уравнение движения, включающее двухчастичную функцию Грина, однако решение этого уравнения в настоящее время затруднено. Формально точная система уравнений, позволяющая получить самосогласованное решение для функции Грина, была получена Хедином [19]. Тем не менее для описания многих систем используются именно приближения, из которых наиболее популярным является GW-приближение. При этом наилучшее согласие с экспериментальными данными достигается в случае слабых возмущений многоэлектронной системы. Более того, в ряде случаев наблюдается несоответствие экспериментальным данным, например, при описании изоляторов Мотта и получении фотоэмиссионного спектра материалов [20]. Хорошо согласующееся с экспериментом описание свойств системы взаимодействующих частиц можно получить, используя теорию функционала электронной плотности [21]. Основная сложность при реализации данного подхода заключается в том, что необходимо получить точный функционал, универсальный вид которого неизвестен [22, 23]. Многоконфигурационное приближение, позволяющее учесть все взаимодействия электронов, дает наилучшее совпадение с экспериментальными данными [24]. Однако ряды, реализующие данный подход, чрезвычайно слабо сходятся, а расчеты настолько трудоемки ввиду экспоненциального роста вычислительных затрат с увеличением числа частиц, что применяются для рас-

чета систем с небольшим числом электронов, даже при использовании адаптивных схем расчета [25, 26]. В настоящей работе рассмотрена методика описания электронной структуры кристаллического лития в условиях внешнего воздействия с учетом изменений энергетических уровней, позволяющая в рамках единого подхода оценить время жизни возбуждения.

2. МЕТОД РАСЧЕТА

Известно, что спектр оператора Гамильтона системы электронов в кристалле включает бесконечное число дискретных состояний и континуум. Это существенно затрудняет использование даже одноэлектронных функций при решении спектральной задачи. К сожалению, четкие критерии, позволяющие ограничить набор дискретных состояний и учесть вклад сплошного спектра, отсутствуют. Один из способов преодоления этих трудностей, предложенный в работе [27], заключается в усреднении полной энергии электронов по всем значениям волнового вектора \mathbf{k} в зоне Бриллюэна, позволяющем в результате существенно сократить численные расчеты.

Следуя работе [27], представим полную энергию E_T всех электронов многоатомной системы в виде суммы кинетической энергии E_K , энергии кулоновского электронно-ядерного взаимодействия E_N , энергии кулоновского взаимодействия электронов E_E , энергии кулоновского взаимодействия ядер E_C , обменно-корреляционного взаимодействия электронов E_{EX} :

$$E_T = E_K + E_N + E_E + E_C + E_{EX}. \quad (1)$$

В каждом из перечисленных слагаемых в (1) заложено суммирование по состояниям, занятым электронами, с номерами i и волновым векторам \mathbf{k} .

Волновую функцию в кристаллической ячейке разложим по полному набору базисных функций $\{\phi_n(\mathbf{r})\}$:

$$\Psi_{ik}(\mathbf{r}) = \sum_{j,n} C_{ij} \left(\mathbf{S}^{-1/2} \right)_{jn} \phi_n(\mathbf{r}). \quad (2)$$

Здесь C_{ij} — коэффициенты разложения, \mathbf{S} — матрица интегралов перекрытия, отличная от единичной, если функции $\phi_n(\mathbf{r})$ не ортонормированы. В качестве $\phi_n(\mathbf{r})$ выберем кристаллические функции гауссова типа. Для состояний s -симметрии предста-

вим их в виде суммы по \mathbf{R}_p — векторам прямой решетки при больших α_n :

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

и в виде суммы по \mathbf{K}_p — векторам обратной решетки при малых α_n :

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

Здесь \mathbf{a}_n — вектор, указывающий положение атома в ячейке объемом Ω ,

$$\alpha_0 = \frac{K_{max}}{2R_{max}} \quad (5)$$

— параметр сходимости, выбираемый так, чтобы обе суммы по решеткам в (3) и (4) имели одинаково быструю сходимость до максимальных значений радиусов R_{max} и K_{max} сфер, охватывающих близкое друг к другу число узлов как по векторам прямой решетки \mathbf{R}_p в (3), так и по векторам обратной решетки \mathbf{K}_p в (4). Отметим, что построенная функция (3) удовлетворяет теореме Блоха, а представление (4) есть результат фурье-преобразования функции (3) к сумме по векторам обратной решетки. Важно, что функции p -, d -, f -, ... симметрии легко получить через функции s -симметрии (3) и (4) дифференцированием по компонентам вектора \mathbf{a}_n . Отметим, что эта идея лежит в основе последующих аналитических вычислений методом дифференцирования всех матричных элементов.

В каждом слагаемом выражения (1) для полной энергии выполним интегрирование по волновым векторам \mathbf{k} в зоне Бриллюэна для каждой полосы с номером i в предположении слабой зависимости спектра и волновой функции от волнового вектора \mathbf{k} . Это предположение вполне оправдано для основных состояний. Для внешних состояний оно будет также приемлемым для полос, полностью заполненных электронами, и тем точнее, чем уже полоса с номером i . Отметим, что при кратном увеличении размера ячейки прямой решетки во столько же раз уменьшается размер зоны Бриллюэна, следовательно, энергетические полосы сужаются. Таким образом, при достаточно больших размерах ячейки прямой решетки погрешность, вносимая от заранее выполненного усреднения по всем значениям

волнового вектора \mathbf{k} зоны Бриллюэна в выражении для полной энергии (1), может быть пренебрежимо малой. При этом аналитически выполненное усреднение позволяет существенно сократить численные расчеты.

После того, как выполнено интегрирование по волновым векторам \mathbf{k} в выражении для полной энергии (1), из условия минимума может быть получена система алгебраических уравнений для вычисления вариационных коэффициентов C_{ij} — теперь уже средних по зоне Бриллюэна:

$$\mathbf{HC} = \mathbf{ESC}. \quad (6)$$

Здесь \mathbf{E} — диагональная матрица собственных значений, \mathbf{C} — матрица собственных векторов, \mathbf{S} — матрица интегралов перекрывания функций гауссового типа, \mathbf{H} — матрица с элементами оператора кинетической энергии, кулоновского электрон-ядерного взаимодействия, кулоновского взаимодействия электронов, кулоновского взаимодействия ядер и обменно-корреляционного взаимодействия электронов, вычисленных на базисных функциях (3), (4).

Стоит отметить, что ОЦК-литий (с объемной гранцентрированной решеткой) имеет энергетические зоны, заполненные лишь наполовину. Изложенный же выше метод основывается на интегрировании по всей зоне Бриллюэна в предположении, что все энергетические зоны полностью заполнены и слабо зависят от волнового вектора. Однако, как показано в [28], предложенный подход дает приемлемые результаты для ОЦК-лития даже без увеличения размеров ячейки.

Далее перейдем к учету внешнего воздействия. Для начала рассмотрим матрицу оператора кинетической энергии с элементами

$$K_{12} \equiv \int \phi_1^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta\right) \phi_2(\mathbf{r}) d^3r. \quad (7)$$

Здесь оператор Лапласа Δ в сферической системе координат содержит угловую часть

$$\Lambda = \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta}\right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}, \quad (8)$$

собственные значения которой обычно представляют в виде

$$\Lambda = -l(l+1). \quad (9)$$

Если собственные функции оператора (8) регуляры, то l в (9) принимает только целочисленные значения $l = 0, 1, 2, \dots$

Поскольку любое внешнее воздействие на электрон приводит к изменению ее импульса и момента импульса, собственные значения соответствующих им операторов также изменяются. Если не накладывать периодических граничных условий на собственные функции оператора (8) по полярной угловой переменной θ , то собственные значения (9) оператора (8) будут произвольными. Не будем ограничиваться рассмотрением только целочисленных значений орбитального квантового числа l . В общем случае можно считать его комплексным числом, $L = l + x + iy$, где l пусть по-прежнему принимает только целочисленные значения $l = 0, 1, 2, \dots$. Это позволяет включить в рассмотрение нерегулярные решения, описывающие спонтанный распад орбитальных возбуждений за конечное время τ , которое в соответствии с принципом неопределенностей Гейзенберга обратно пропорционально ширине энергетического уровня, $\Gamma \sim \hbar/\tau$ [29]. При этом вероятность обнаружить электрон в данном состоянии будет затухать по экспоненциальному закону вида $\exp(-\Gamma t/\hbar)$. Волновая функция

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{r}) \exp \left\{ -i \left(E - \frac{i\Gamma}{2} \right) \frac{t}{\hbar} \right\}, \quad (10)$$

описывающая состояния с затуханием, по-прежнему удовлетворяет нестационарному уравнению Шредингера

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \mathbf{H}\Psi(\mathbf{r}, t) \quad (11)$$

теперь уже с комплексными значениями энергии $\epsilon = E - i\Gamma/2$ в задаче (6) на собственные значения. В этом случае каждый матричный элемент оператора кинетической энергии можно записать в виде суммы двух слагаемых. Первое из них представим в виде (7), таком же, как и для невозмущенной задачи. Далее перейдем к рассмотрению второго слагаемого, описывающего орбитальные возбуждения.

Стоит отметить, что такой подход не содержит предположений о типах возбуждений, а потому позволяет включить в рассмотрение возбуждения любой природы и мощности. В рамках данной идеи было получено аналитическое решение спектральной задачи для атома водорода, которое продемонстрировало широкие возможности для описания как основного состояния, так и возбужденных электронных состояний атома водорода [30]. Также предложенный подход к описанию электронных возбуждений в атомах был обобщен на случай многоатомных систем типа кластеров [31].

В общем случае многоцентровой задачи, например, при описании возбуждений кластера в кристаллической ячейке, матричные элементы оператора

возбуждения для квадрата момента импульса можно вычислить по формуле

$$L_{12} \equiv \sum_{ijn} (\mathbf{S}^{-1/2})_{1n} \sum_k B_{nk}^+ \Lambda'_k B_{ki} (\mathbf{S}^{-1/2})_{ij} M_{j2}. \quad (12)$$

Здесь при $\alpha \leq \alpha_0$

$$\begin{aligned} M_{12} &\equiv \frac{\hbar^2}{2m} (u + iv) \int \varphi_1^*(\mathbf{r}) \varphi_2(\mathbf{r}) \sum_p \frac{d^3 r}{|\mathbf{R}_p + \mathbf{r}|^2} = \\ &= \frac{\hbar^2 \pi^2}{m\Omega} (u + iv) S_{12} \sum_{p \neq 0} \frac{1}{\mathbf{K}_p} \exp \left(i\mathbf{K}_p \cdot \mathbf{a} - \frac{K_p^2}{4\alpha} \right) \end{aligned} \quad (13)$$

и при больших значениях $\alpha \geq \alpha_0$

$$\begin{aligned} M_{12} &= \frac{\hbar^2 (u + iv)}{2m} S_{12} \times \\ &\times \left\{ \sqrt{\pi\alpha} \sum_p \frac{\operatorname{erfc}(i\sqrt{\alpha - \alpha_0} |\mathbf{R}_p + \mathbf{a}|)}{i|\mathbf{R}_p + \mathbf{a}|} \exp(-\alpha |\mathbf{R}_p + \mathbf{a}|^2) + \right. \\ &+ \frac{2\pi^2}{\Omega} \left[\sum_{p \neq 0} \frac{1}{\mathbf{K}_p} \exp \left(i\mathbf{K}_p \cdot \mathbf{a} - \frac{K_p^2}{4\alpha} \right) \times \right. \\ &\left. \left. \times \operatorname{erfc} \left(\sqrt{\frac{\alpha - \alpha_0}{4\alpha\alpha_0}} K_p \right) - \sqrt{\frac{\alpha - \alpha_0}{\pi\alpha\alpha_0}} \right] \right\}, \quad (14) \end{aligned}$$

$$\mathbf{a} \equiv \frac{\alpha_1 \mathbf{a}_1 + \alpha_2 \mathbf{a}_2}{\alpha_1 + \alpha_2}, \quad \alpha \equiv \alpha_1 + \alpha_2,$$

$$u \equiv x(x + 2l + 1) - y^2, \quad v \equiv y(2x + 2l + 1),$$

B_{ki} — элементы собственных векторов сферической части оператора Лапласа, вычисленные на функциях s -симметрии (3) и (4), представимые через проекции векторов \mathbf{a}_1 и \mathbf{a}_2 на оси декартовой системы координат. Величина

$$\begin{aligned} \Lambda_{12} &\equiv \int \varphi_1^*(\mathbf{r}) \Lambda \varphi_2(\mathbf{r}) d^3 r = \\ &= 4S_{12} \left(\frac{\alpha_1 \alpha_2}{\alpha_1 + \alpha_2} \right) \left\{ \frac{\alpha_1 \alpha_2}{\alpha_1 + \alpha_2} \left(|a_{1x} a_{2y} - a_{2x} a_{1y}|^2 + \right. \right. \\ &+ |a_{1x} a_{2z} - a_{2x} a_{1z}|^2 + |a_{1y} a_{2z} - a_{2y} a_{1z}|^2 \Big) - \\ &\left. \left. - a_{1x} a_{2x} + a_{1y} a_{2y} + a_{1z} a_{2z} \right\}, \quad (15) \end{aligned}$$

изменение k -го собственного значения сферической части оператора Лапласа Λ'_k запишем через Λ_k — k -е собственное значение этого оператора:

$$\Lambda'_k = (l_k + x + iy)(l_k + x + iy + 1) - \Lambda_k, \quad (16)$$

$$l_k = \sqrt{0.25 + \Lambda_k} - 0.5.$$

Перебирая все возможные значения орбитально-квантового числа L в комплексной области, например, при $|x| < 0.5$ и $|y| < 0.5$, можно проследить по минимуму полной энергии возбужденного кластера в кристаллической ячейке и за его спектральными характеристиками в процессе поиска самосогласованных решений уравнения Шредингера. Отметим, что такой подход приводит к решению системы алгебраических уравнений (6) для каждого из множества добавок x и y к целочисленному значению l , при этом параметр x отвечает за штарковский сдвиг энергетических уровней при $y = 0$, а параметр y — за уширение этих уровней при $x = 0$.

Чтобы улучшить сходимость суммы по узлам кристаллической решетки в выражении для потенциальной энергии кулоновского взаимодействия ядер

$$E_C = \frac{1}{2} \sum_{ijp} \frac{Z_i Z_j e^2}{|\mathbf{R}_p - \mathbf{a}_i + \mathbf{a}_j|}, \quad (17)$$

можно воспользоваться стандартным методом Эвальда [32]. Результат представим в виде

$$E_C = e^2 \sum_{ij} Z_i Z_j \left(\sum_p \frac{\operatorname{erfc}(\sqrt{\alpha} |\mathbf{R}_p - \mathbf{a}_i + \mathbf{a}_j|)}{|\mathbf{R}_p - \mathbf{a}_i + \mathbf{a}_j|} + \frac{4\pi}{\Omega} \left[\sum_{p \neq 0} \frac{1}{K_p^2} \exp\left(i\mathbf{K}_p \cdot (\mathbf{a}_i - \mathbf{a}_j) - \frac{K_p^2}{4\alpha_0}\right) - \frac{1}{4\alpha_0} \right] \right). \quad (18)$$

В дальнейшем в качестве обменно-корреляционной энергии E_{EX} в (1) будем использовать стандартное выражение для обменной энергии в приближении Хартри–Фока. Однако стоит отметить, что предложенная методика вычисления энергетической структуры электронов в условиях внешнего воздействия может быть применена для описания возбуждений путем обобщения метода функционала электронной плотности с различными обменно-корреляционными потенциалами.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА И ОБСУЖДЕНИЕ

Для удобства воспользуемся атомной системой единиц, в которой постоянная Планка $\hbar = 1$, квадрат заряда электрона $e^2 = 2$, масса электрона $m = 1/2$. Тогда энергия будет измеряться в ридбергах, а расстояние — в боровских радиусах.

Чтобы выяснить, насколько оправданным является описанное выше приближение, и исследовать

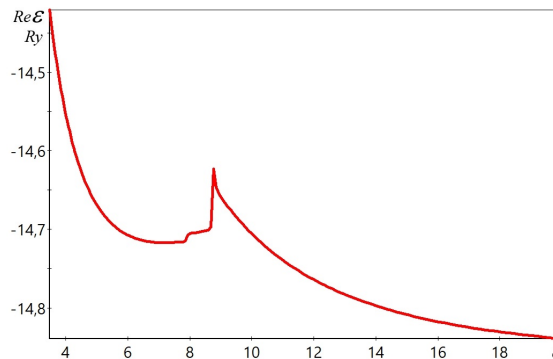


Рис. 1. Действительная часть $\operatorname{Re}E$ полной энергии в ридбергах для электронов ОЦК-лития в зависимости от параметра решетки d в боровских радиусах при $x = 0$ и $y = 0, \pm 4 \cdot 10^{-4}, \pm 8 \cdot 10^{-4}$

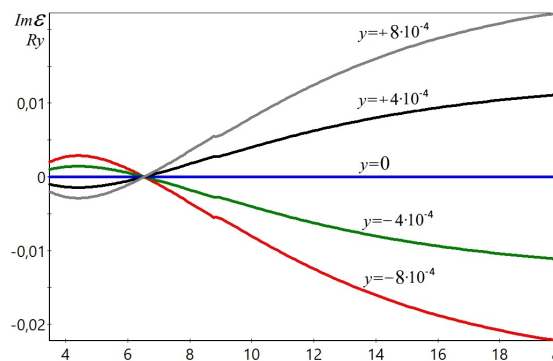


Рис. 2. Мнимая часть $\operatorname{Im}E$ полной энергии в ридбергах для электронов ОЦК-лития в зависимости от параметра решетки d в боровских радиусах при $x = 0$ и $y = 0, \pm 4 \cdot 10^{-4}, \pm 8 \cdot 10^{-4}$

область его применимости, был выбран литий — один из простейших и достаточно хорошо изученных химических элементов. Известно, что металлический литий в кристаллическом состоянии имеет ОЦК кристаллическую решетку. Поэтому для верификации предлагаемого подхода к описанию возбуждений все расчеты были выполнены для ОЦК-лития. В соответствии с изложенной выше идеей для моделирования процесса кристаллизации лития из газовой фазы будем изменять постоянную ОЦК решетки d от 20 до 3 боровских радиусов. Результаты соответствующих расчетов полной энергии при $x = 0$ и $y = 0, \pm 4 \cdot 10^{-4}, \pm 8 \cdot 10^{-4}$ представлены на рис. 1, 2.

Отметим, что действительная часть $\operatorname{Re}E$ полной энергии электронной системы ОЦК-лития на рис. 1, практически не зависящая от параметра возбуждения $|y| < 10^{-3}$, имеет минимум при значении $d = 6.55$ боровских радиусов. При этом же значе-

нии постоянной решетки d мнимая часть $\text{Im}E$ полной энергии на рис. 2 обращается в нуль при всех значениях $|y| < 10^{-3}$. Условие $\text{Im}E = 0$ указывает на неограниченно долго живущее состояние кристаллического ОЦК-лития только при значении постоянной решетки $d = 6.55$ боровских радиуса. При $d < 8.77$ боровских радиусов мнимая часть $\text{Im}E$ полной энергии плавно стремится к нулю (см. рис. 2), что указывает на увеличение времени жизни рассматриваемых неравновесных состояний, вплоть до равновесного значения постоянной решетки $d = 6.55$ боровских радиуса. Отметим, что значение постоянной решетки $d = 6.55$ боровских радиуса лежит в пределах разброса данных, полученных другими авторами (см. работы [11–13] для основного состояния ОЦК-лития). Таким образом, результаты расчетов указывают на стабилизацию системы кристаллического лития только при равновесном значении постоянной ОЦК-решетки.

Потенциальный барьер, равный $0.095Ry$, с максимумом при значении постоянной ОЦК-решетки $d = 8.77$ боровских радиусов (рис. 1) в возбужденном литии оказался заметно меньше энергии связи ОЦК-лития, равной $0.122Ry$ [33]. За пределами этого барьера при $d > 8.77$ боровских радиусов мнимая часть $\text{Im}E$ полной энергии тем больше отстоит от нуля, чем больше d (рис. 2). Таким образом, по мере увеличения значения параметра решетки d снижается вероятность образования кристаллического лития в ОЦК-структуре. Отметим, что в работе [34] были исследованы зарождающиеся структуры лития в плазменном потоке гелия, в том числе обнаружены метастабильные малые кластеры лития с межатомными расстояниями около 13 боровских радиусов, играющие важную роль в процессе нуклеации.

На рис. 3, 4 приведены энергетические состояния электронов симметрии $1s$, $2s$, $2p$ в неравновесном ОЦК-литии при $x = 0$ и $y = 8 \cdot 10^{-4}$. Прочие уровни энергии здесь не приводятся, чтобы не загромождать рисунок. Результаты расчета показывают, что при всех внешних состояниях электронов. Энергии E_{2s} и E_{2p} практически совпадают на рис. 3. Однако значения Γ_{2s} и Γ_{2p} , обратно пропорциональные времени жизни этих возбуждений, существенно различаются при $d < 8.77$ боровских радиусов на рис. 4.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках предложенной методики описания возбужденных состояний показано, что спектр элек-

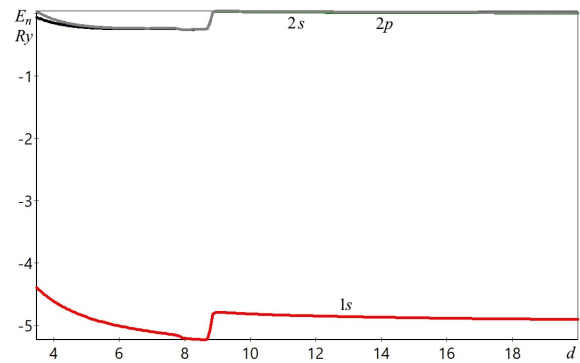


Рис. 3. Действительная часть E_n спектра электронов ОЦК-лития в зависимости от параметра решетки d в боровских радиусах при $x = 0$ и $y = 8 \cdot 10^{-4}$

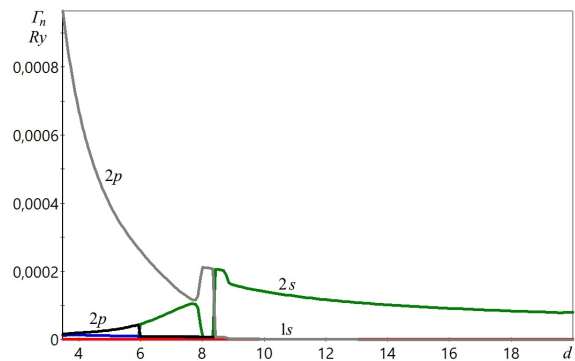


Рис. 4. Мнимая часть Γ_n спектра электронов ОЦК-лития в зависимости от параметра решетки d в боровских радиусах при $x = 0$ и $y = 8 \cdot 10^{-4}$

тронов в литии претерпевает незначительные изменения при больших значениях параметра решетки вплоть до 8.77 боровских радиусов. Времена жизни возбужденных электронов внешних состояний как s -, так и p -симметрии существенно различаются при значениях параметра решетки $d < 8.77$ боровских радиусов. Обнаружено неограниченно долго живущее стабильное кристаллическое состояние ОЦК-лития, почти не зависящее от мощности возбуждения при значении постоянной решетки, равной 6.55 боровских радиусов, соответствующем экспериментальному значению постоянной ОЦК решетки лития в основном состоянии.

Финансирование. Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (FZMM-2020-0002).

ЛИТЕРАТУРА

1. A. L. Companion, *J. Chem. Phys.* **50**, 1165 (1969).
2. B. T. Pickup, *Proc. Roy. Soc. London* **A333**, 69 (1973).
3. I. Boustani, W. Pewestorf, P. Fantucci et al., *Phys. Rev. B* **35**, 9437 (1987).
4. J. Blanc, V. Bonacic-Koutecky, M. Broyer et al., *J. Chem. Phys.* **96**, 1793 (1992).
5. A. M. Sapse, P. von R. Schleyer et al., *Lithium Chemistry: a Theoretical and Experimental Overview*, Wiley-Interscience, New York (1995).
6. R. Fournier, J. B. Y. Cheng, and A. Wong, *J. Chem. Phys.* **119**, 9444 (2003).
7. A. N. Alexandrova and A. I. Boldyrev, *J. Chem. Theory Comput.* **1**, 566 (2005).
8. B. G. A. Brito, E. L. Verde, G-Q. Hai et al., *J. Mol. Model.* **27**, 207 (2021).
9. L. Cheng and J. Yang, *J. Chem. Phys.* **138**, 141101 (2013).
10. B. G. A. Brito, L. Candido, J. N. T. Rabelo et al., *Chem. Phys. Lett.* **616-617**, 212 (2014).
11. W. Y. Ching and J. Callaway, *Phys. Rev. B* **9**, 5115 (1974).
12. J. Callaway, X. Zou, and D. Bagayoko, *Phys. Rev. B* **27**, 631 (1983).
13. K. Doll, N. M. Harrison, and V. R. Saunders, *J. Phys.: Condens. Matter* **11**, 5007 (1999).
14. R. Rousseau and D. Marx, *Chem. Eur. J.* **6**, 2982 (2000).
15. В. А. Попов, *ЖЭТФ* **110**, 1474 (1996).
16. V. A. Popov, *Comput. Mater. Sci.* **14**, 67 (1999).
17. В. А. Попов, *ФТТ* **7**, 1185 (1998).
18. T. Kato, *Perturbation Theory for Linear Operators*, Springer (1966).
19. L. Hedin, *Phys. Rev. A* **139**, 796 (1965).
20. L. Reining, *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **8**, e1344 (2017).
21. P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev. B* **136**, 864 (1964).
22. А. М. Сарры, М. Ф. Сарры, *ФТТ* **54**, 1237 (2012).
23. А. Н. Ипагов, *ЖЭТФ* **137**, 226 (2010).
24. H. Lischka, D. Nachtigallova, A. J. Aquino et al., *Chem. Rev.* **118**, 7293 (2018).
25. C. F. Fischer, M. Godefroid, T. Brage et al., *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **49**, 182004 (2016).
26. D. S. Levine, D. Hait, N. M. Tubman et al., *J. Chem. Theory Comput.* **16**, 2340 (2020).
27. А. В. Попов, *ФТТ* **50**, 759 (2008).
28. А. Попов, *Mol. Phys.* **117**, 1833 (2019).
29. А. В. Попов, *Опт. и спектр.* **93**, 5 (2002).
30. А. В. Попов, *Can. J. Phys.* **99**, 387 (2021).
31. А. Попов, *Int. J. Quant. Chem.* **119**, e26045 (2019).
32. А. Попов and В. Попов, *J. Math. Chem.* **58**, 2399 (2020).
33. С. В. Чернов, *Матем. моделирование* **1**, 36 (1989).
34. А. В. Попов, В. А. Попов, *ЖТФ* **89**, 1170 (2019).