

## МЕХАНИЗМЫ ИЗЛУЧАТЕЛЬНЫХ ПЕРЕХОДОВ В МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КЛАСТЕРАХ

*Б. М. Смирнов\**

*Институт высоких температур Российской академии наук  
127412, Москва, Россия*

*Х. Вайделе*

*Laboratorium voor Vaste-Stoffysica en Magnetisme  
B-3001, Leuven, Belgium*

Поступила в редакцию 30 марта 1999 г.

Экспериментальные данные по поглощению излучения холодными кластерами лития, калия и серебра, а также по излучению горячих кластеров ниобия и вольфрама проанализированы в рамках двух схем излучательных переходов в кластерах. Первая из них — плазменная модель поглощения света валентными электронами металлических кластеров, во второй схеме излучательные переходы в металлических кластерах являются переходами валентных электронов, взаимодействующих с окружающими электронами и атомными остатками. Экспериментальные данные лучше согласуются со второй концепцией.

PACS: 36.40.Vz; 36.40.Cg; 36.40.Gk

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Исследование излучательных переходов с участием металлических кластеров дает возможность понять характер взаимодействия электромагнитных волн с атомными системами. В данной работе проанализирован механизм излучательных процессов с участием кластеров на основе экспериментальных данных. Последние получены в основном на базе двух экспериментальных методов. В основу первого метода положена концепция фотоиндуцированной диссоциации [1], согласно которой поглощение фотона ведет к распаду кластера и, следовательно, к изменению его массы. Сечение поглощения кластерного иона следует из анализа спектра масс продуктов его поглощения как функции интенсивности падающего лазерного излучения. На основе этого метода были измерены сечения поглощения для ряда металлических кластеров в видимой и ультрафиолетовой областях спектра [2–7].

Другой метод основан на измерении спектральной мощности излучения горячих кластеров [8,9]. Измерение распределения мощности излучения по длинам волн для кластеров определенных размеров позволяет получить излучательную температуру кластеров в процессе их релаксации после возбуждения их лазерным излучением или в результате окисления. Наряду с этим различные спектроскопические измерения дают дополнительную информацию об отдельных аспектах излучательных процессов с участием

\*E-mail: smirmov@orc.ru

кластеров [10–13], а теория [14–20] позволяет понять детали этих процессов. Цель данной работы просуммировать данные по излучательным процессам с участием кластеров и выбрать простую концепцию для описания этих процессов.

## 2. ДВЕ КОНЦЕПЦИИ ПРОЦЕССА ПОГЛОЩЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИМИ КЛАСТЕРАМИ

Рассматривая металлический кластер как систему связанных атомов, представим излучательный переход в этой системе как результат перехода валентных электронов. Выбрав разную основу для взаимодействия валентных электронов, можно предложить две схемы процесса поглощения кластером. В первой схеме взаимодействие между валентными электронами более существенно, чем их взаимодействие с атомными остатками, так что излучательные переходы следуют из взаимодействия поля излучения с коллективными степенями свободы системы, которыми в данном случае являются плазменные колебания электронной подсистемы. Это дает колоколообразную форму для спектра поглощения.

Во втором случае, когда основная часть взаимодействия отвечает валентным электронам с их атомными остатками, излучательные переходы подобны происходящим в отдельных атомах, так что спектр поглощения состоит из отдельных линий, уширенных в результате взаимодействия с участием соседних атомов. Число уширенных линий или полос в спектре поглощения металлических кластеров уменьшается с повышением температуры (см., например, эксперимент [12] для кластеров натрия), и объяснение этого факта в рамках данной схемы связано с увеличением при этом числа новых конфигураций атомов кластера, которые создают спектр поглощения. Далее нашей целью является выбор более подходящей концепции для излучательных переходов в кластере с точки зрения экспериментальных данных.

Отметим, что спектр поглощения кластеров натрия включает несколько уширенных резонансов [6], так что в случае кластеров натрия и кластеров серебра  $Ag_{11}$  и  $Ag_{15}$  [2] вторая концепция взаимодействия поля излучения с кластерами предпочтительней. В случае кластеров лития, калия, а также кластеров серебра  $Ag_9$  и  $Ag_{21}$  спектр поглощения имеет колоколообразную форму, что соответствует обеим концепциям. Поэтому необходим дополнительный анализ этих случаев, позволяющий выбрать подходящий механизм взаимодействия поля излучения и кластеров, который согласуется с данными измерений. Далее мы проведем такой анализ.

## 3. СЕЧЕНИЕ ПОГЛОЩЕНИЯ КЛАСТЕРАМИ

Сначала мы рассмотрим поглощение большого кластера как макроскопической частицы на основе модели жидкой капли для кластера, в которой кластер является сферической частицей радиусом  $r$ , малым по сравнению с длиной волны излучения  $\lambda$ :

$$\lambda \gg r. \quad (1)$$

В рамках этой модели плотность  $\rho$  рассматриваемой частицы считается такой же, как и в конденсированной макроскопической системе, так что число атомов в кластере  $n$

связано с его радиусом  $r$  соотношением

$$n = \left( \frac{r}{r_W} \right)^3, \quad r_W = \left( \frac{3m}{4\pi\rho} \right)^{1/3}. \quad (2)$$

Здесь  $r_W$  — радиус Вигнера—Зейтца,  $m$  — масса отдельного атома,  $\rho$  — плотность макроскопической системы, и это соотношение показывает, что рассматриваемый кластер может быть вырезан из макроскопической конденсированной системы.

Сечение поглощения для сферической макроскопической частицы выражается через диэлектрическую проницаемость материала частицы  $\epsilon(\omega) = \epsilon'(\omega) + i\epsilon''(\omega)$  соотношением [21]

$$\sigma_{abs}(\omega) = \frac{12\pi\omega}{c} \frac{\epsilon''}{(\epsilon' + 2)^2 + \epsilon''^2} r^3 = \frac{12\pi\omega}{c} r^3 g(\omega). \quad (3)$$

Как следует отсюда, сечение поглощения  $\sigma_{abs}$  составляет величину порядка  $(r/\lambda)r^2$ , т. е. мало по сравнению с поперечным сечением частицы  $\pi r^2$ . Кроме того, эта величина пропорциональна объему кластера  $r^3$  или числу атомов кластера  $n$ .

Используем для металлических частиц, взаимодействующих с полем излучения, теорию Друде—Зоммерфельда [22, 23], согласно которой электроны металла подобны газу свободных электронов, так что диэлектрическая проницаемость этого электронного газа равна

$$\epsilon(\omega) = 1 - \omega_p^2/\omega^2. \quad (4)$$

Здесь  $\omega_p = (4\pi N_e e^2/m_e)^{1/2}$  — частота плазменных, или ленгмюровских, колебаний, так что  $N_e$  — плотность электронов,  $e$ ,  $m_e$  — соответственно заряд и масса электрона. Затухание плазменных волн определяется мнимой частью  $\epsilon''$  диэлектрической проницаемости. Условие  $\epsilon'' \ll 1$  с учетом (4) преобразует формулу (3) вблизи резонансной частоты к следующему виду:

$$\sigma_{abs}(\omega) = 2\pi \frac{\hbar\omega^2}{c^2} r^3 \frac{\Gamma}{\hbar^2(\omega - \omega_0)^2 + \Gamma^2} = \sigma_{max} \frac{\Gamma^2}{\hbar^2(\omega - \omega_0)^2 + \Gamma^2}, \quad (5)$$

где  $\omega_0 = \omega_p/\sqrt{3}$  — резонансная частота,  $\Gamma = \hbar\omega_0\epsilon''/6$  — ширина резонанса,  $\sigma_{max}$  — максимальное сечение поглощения,

$$\sigma_{max} = 2\pi \frac{\hbar\omega_0^2 r^3}{\Gamma c}. \quad (6)$$

Из формулы (5) следует интегральное соотношение

$$\int \sigma_{abs}(\omega) d\omega = \frac{\pi}{2} \frac{\sigma_{max}\Gamma}{\hbar} = \pi^2 \frac{\omega_0^2 r^3}{c} = \frac{\pi^2 \omega_0^2 r_W^3}{c} n, \quad (7)$$

где  $n$  — число валентных электронов кластера, и ширина резонанса предполагается относительно малой.

Хотя представленная модель, справедливая для макроскопической частицы, является грубой для кластера, она учитывает характер взаимодействия металлического кластера с электромагнитной волной через валентные электроны. Поэтому спектр поглощения металлического кластера сосредоточен в видимой области спектра или вблизи нее,

а дальняя инфракрасная область спектра отсутствует. В действительности спектр поглощения металлических кластеров может иметь более сложный по сравнению с формулой (5) вид и включать несколько резонансов. В табл. 1 представлены параметры сечения поглощения металлических кластеров для случаев, когда спектр состоит из одного резонанса. Сечения поглощения измерены в работе [2] для серебра, в [3, 4] для калия и в [5] для лития. Отметим, что в ряде случаев сечение поглощения как функция энергии фотона не имеет колоколообразной формы. В частности, это относится к некоторым кластерам  $Ag_n$  [2] и кластерам  $Na_n$  [6], спектр поглощения которых имеет более сложный вид, чем дает плазменная теория.

Таблица 1

Параметры сечения поглощения для металлических кластеров

Кластер	$\hbar\omega_0$ , эВ	$\Gamma$ , эВ	$\sigma_{max}/n$ , $\text{Å}^2$	$\omega_0\sqrt{3}/\omega_p$	$\xi$	$f$
$Li_{139}^+$	2.92	0.90	4.5	0.64	2.8	0.58
$Li_{270}^+$	3.06	1.15	4.4	0.68	3.2	0.73
$Li_{440}^+$	3.17	1.32	6.4	0.70	4.9	1.20
$Li_{820}^+$	3.21	1.10	5.4	0.71	3.3	0.85
$Li_{1500}^+$	3.25	1.15	5.5	0.72	3.5	0.91
$Li_n$ (среднее)	$3.1 \pm 0.1$	$1.10 \pm 0.12$	$5.2 \pm 0.8$	$0.69 \pm 0.03$	$3.5 \pm 0.8$	$0.85 \pm 0.23$
$K_9^+$	1.93	0.22	2.9	0.79	2.9	0.91
$K_{21}^+$	1.98	0.16	4.2	0.81	2.9	0.96
$K_{500}^+$	2.03	0.28	3.5	0.84	4.0	1.40
$K_{900}^+$	2.05	0.40	2.8	0.84	4.5	1.59
$K_n$ (среднее)	$2.00 \pm 0.05$	$0.26 \pm 0.10$	$3.4 \pm 0.6$	$0.82 \pm 0.02$	$3.6 \pm 0.8$	$1.2 \pm 0.3$
$Ag_9^+$	4.02	0.62	1.0	0.82	2.6	0.87
$Ag_{21}^+$	3.82	0.56	0.9	0.78	2.1	0.64
$Ag_n$ (среднее)	$3.9 \pm 0.1$	$0.59 \pm 0.03$	$0.9 \pm 0.1$	$0.80 \pm 0.02$	$2.4 \pm 0.2$	$0.75 \pm 0.16$

Как следует из формул (3), (4), резонансная частота в случае плазмонного характера взаимодействия электромагнитной волны с металлическим кластером равна

$$\omega_0 = \frac{\omega_p}{\sqrt{3}} = \frac{e}{m_e^{1/2} r_W^{3/2}}, \quad (8)$$

поскольку плотность валентных электронов составляет  $N_e = 3/(4\pi r_W^3)$ . Из этой формулы следует, что  $\hbar\omega_0 = 4.5$  эВ для больших кластеров лития,  $\hbar\omega_0 = 2.4$  эВ для больших кластеров калия и  $\hbar\omega_0 = 4.9$  эВ для больших кластеров серебра. Значения радиуса Вигнера—Зейтца составляют 1.65 Å, 2.65 Å, и 1.66 Å соответственно для жидких кластеров лития, калия и серебра в точке плавления. Таблица 1 содержит отношение наблюдаемых резонансных частот  $\omega_0$  для поглощения кластеров к получаемым из формулы (8). Хотя эти отношения отличны от единицы, можно скорректировать резонансную частоту для большого кластера введением эффективной массы электрона  $m_{eff}$ , которая отличается от массы свободного электрона  $m_e$ . Тогда согласно данным табл. 1 имеем для средней эффективной массы  $m_{eff} = (0.57 \pm 0.10)m_e$ . Таким образом, хотя положения резонансов в сечении поглощения кластеров отличаются от получаемых на основе формулы (8), это различие может быть устранено введением в расчет эффективной массы электронов в кластерах.

Плазмонный механизм поглощения ведет к соотношению (6) для максимального сечения поглощения. Можно проверить справедливость этого соотношения для измененных параметров сечения поглощения. Введем в рассмотрение параметр

$$\xi = \frac{1}{2\pi} \frac{\sigma_{max} \Gamma c}{\hbar \omega_0^2 r^3} = \frac{1}{2\pi} \frac{\sigma_{max}}{n} \frac{\Gamma c}{\hbar \omega_0^2 r_W^3}, \quad (9)$$

который равен единице, если формула (6) справедлива. Значения этого параметра для металлических кластеров с колоколообразной формой спектра поглощения приведены в табл. 1. Как видно, параметр  $\xi$  отличается от единицы сильнее, чем это можно объяснить исходя из точности измеренных параметров. Это означает нарушение рассматриваемых предположений. Эти предположения основаны на макроскопическом характере процесса поглощения, использованного в формуле (3), и на плазмонной природе взаимодействия электромагнитной волны с валентными электронами кластера, что ведет к формуле (4). Отсюда заключаем, что концепция поглощения электромагнитной волны металлическим кластером как результат взаимодействия волны с макроскопическим плазмоном не годится даже в случаях подходящего спектра поглощения кластеров.

Из проведенного анализа следует частичная аналогия между системой валентных электронов металлического кластера и плазменными свободными электронами. Эта аналогия означает, что электроны ответственны за взаимодействие этой атомной системы с электромагнитной волной. Характер излучения металлических кластеров как системы связанных атомов с взаимодействующими валентными электронами может быть представлен на основе другой схемы взаимодействия поля излучения с электронами. Рассматриваются кластеры, атомы которых имеют резонансное возбужденное состояние, которое связано с основным состоянием атома дипольным излучательным переходом. Для рассматриваемых случаев ниже резонансное состояние атома характеризуется наибольшей силой осциллятора для перехода из основного состояния атома. Строя кластер из  $n$  таких атомов и закрепляя положения ядер, получим спектр поглощения кластеров, состоящий из  $n$  спектральных линий. Они получаются из резонансной спектральной линии атома, которая расщепляется в результате взаимодействия в системе. Из-за колебательного движения ядер в твердом кластере эти линии уширяются и частично перекрываются. В результате спектр поглощения кластеров состоит из одного или нескольких широких резонансов. Такая форма спектра поглощения следует из расчетов сечения поглощения кластеров [14–20]. Из такого рассмотрения следует пропорциональность сечения поглощения кластера числу атомов в кластере. Такой же результат отвечает макроскопической модели кластера (3).

Излучательные переходы в металлических кластерах для данной модели подобны излучательным переходам с участием резонансно-возбужденных атомов. Это же следует из анализа излучательного спектра кластеров ртути по мере перехода от атома к макроскопической системе [10, 11] путем увеличения числа атомов в системе. Такая природа спектра поглощения кластеров соответствует температурной зависимости спектра поглощения кластеров натрия  $\text{Na}_1^-$  [12].

Рассмотрим правило сумм для металлического кластера, используя тот факт, что при закрепленных ядрах спектр поглощения кластера в рассматриваемой области спектра состоит из отдельных линий, число которых сравнимо с числом атомов кластера. В пределе одного атома этот спектр преобразуется в одну или несколько резонансных линий этого атома. Введем в рассмотрение эффективную силу осциллятора  $f$ , приходящуюся на один валентный электрон, так что сумма сил осцилляторов данного спек-

тра, состоящего из отдельных линий, равна  $nf$ , где  $n$  — число валентных электронов в кластере. В результате движения ядер спектр поглощения принимает форму нескольких уширенных резонансов, но правило сумм при этом не изменяется. Далее мы рассмотрим случай, когда спектр поглощения имеет колоколообразную форму, как это имеет место для кластеров Ag, Li, K, данные для которых приведены в табл. 1.

Используем общую формулу для сечения поглощения атомной системой [24]:

$$\sigma_{abs}(0 \rightarrow k) = \frac{\pi^2 c^2}{\omega^2} \frac{a_\omega}{\tau_{0k}} \frac{g_k}{g_0} = \frac{2\pi^2 e^2}{m_e c} f_{0k} g_k a_\omega. \quad (10)$$

Здесь  $m_e$  — масса электрона,  $\omega$  — частота рассматриваемого электронного перехода между состояниями 0 (нижнее состояние) и  $k$  (верхнее состояние),  $g_0, g_k$  — статистические веса состояний перехода,  $\tau_{0k}$  — излучательное время жизни по отношению к этому переходу,  $a_\omega$  — функция распределения испускаемых фотонов по частотам, так что  $\int a_\omega d\omega = 1$ ,  $f_{0k}$  — сила осциллятора для данного перехода; правило сумм для сил осцилляторов дипольных излучательных переходов для валентных электронов рассматриваемой спектральной области, включающей резонансные переходы, имеет вид

$$\sum_k f_{0k} = nf.$$

Для определенности мы рассматриваем кластеры, состоящие из атомов с одним валентным электроном, как это имеет место для кластеров Ag, Li, K (см. табл. 1). Тогда, считая, что рассматриваемая область спектра включает все дипольные резонансные переходы электронов, интегрируя по частотам вблизи резонансной частоты кластера и суммируя по всем резонансным переходам, получим следующее интегральное соотношение для сечения поглощения кластера:

$$\int \sigma_{abs}(\omega) d\omega = \frac{2\pi^2 e^2}{m_e c} nf. \quad (11)$$

Если сечение поглощения кластеров имеет колоколообразную форму, как в случаях кластеров Ag, Li, K (см. табл. 1), справедливо интегральное соотношение (7). Тогда из формул (7) и (11) следует

$$f = \frac{1}{4\pi} \frac{\sigma_{max} \Gamma m_e c}{e^2 n \hbar}. \quad (12)$$

В табл. 1 приведены значения сил осцилляторов  $f$  для металлических кластеров на один валентный электрон в случае, когда спектр поглощения аппроксимируется колоколообразной зависимостью. Разброс значений для каждого элемента, видимо, определяется ограниченной точностью использованных данных. В среднем величины  $f$  для каждого элемента соответствуют силам осцилляторов для нижних резонансных переходов  $^2S_{1/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$ ,  $^2P_{3/2}$  соответствующего атома. Эти силы осцилляторов равны [25] 0.74 для атома лития, 1.05 для атома калия и 0.77 для атома серебра. Совпадение сил осцилляторов для кластера и атома в пределах точности кластерных сил осцилляторов подтверждает справедливость концепции, согласно которой спектр поглощения кластеров можно рассматривать как результат трансформации атомных спектральных линий под действием их взаимодействия. Таким образом, излучательные переходы в кластерах можно рассматривать как излучательные переходы отдельных валентных электронов, участвующих во взаимодействии в кластере, причем эти переходы уширены за счет движения ядер.

## 4. ИЗЛУЧЕНИЕ ГОРЯЧИХ КЛАСТЕРОВ

Ширина спектральной полосы поглощения кластера определяется рассеянием отдельных электронов в поле атомных остатков для обоих механизмов взаимодействия кластеров с полем излучения или обусловлена различными конфигурациями ядер в рамках второй версии. Дополнительная информация об этом взаимодействии может быть получена из температурной зависимости спектра поглощения и сечения поглощения. В частности, можно связать изменение спектра поглощения для кластеров  $\text{Na}_{11}^-$  [12] при изменении их температуры от низкой до комнатной с новыми конфигурациями ядер кластера при повышенных температурах. В данной работе для анализа механизма взаимодействия при излучательных переходах в металлических кластерах используются данные по поглощению холодных кластеров лития, калия и серебра при температуре близкой к комнатной (табл. 1) и данные по сечениям поглощения горячих кластеров ниобия и вольфрама [26], которые следуют из экспериментального исследования эволюции спектра этих кластеров [8,9] при высоких температурах.

В экспериментах [8, 9] спектры излучения кластеров Nb, Hf и W измерялись после облучения кластерных пучков лазерным импульсом. Результирующий сигнал был получен суммированием многих импульсов, что ограничивало точность измерений. Из этих измерений определялся спектр излучения в разные моменты времени после облучения и аппроксимировался спектром излучения абсолютно черной частицы с определенной температурой. Анализ [26] показывает, что охлаждение облученного кластера определяется его излучением, так что скорость изменения интенсивности излучения позволяет определить сечение поглощения для горячего кластера.

Предположение о независимости сечения поглощения от длины волны дает для сечения поглощения кластеров вольфрама на один атом значение  $(5.2 \pm 0.8) \cdot 10^{-18} \text{ см}^2$ , если они излучают в области температур  $T = 3170\text{--}3550 \text{ К}$ , которая соответствует длинам волн  $\lambda_{\text{max}} = 0.68\text{--}0.76 \text{ мкм}$  для максимальных спектральных мощностей излучения. В случае кластеров ниобия сечение поглощения на один атом равно  $(5.9 \pm 1.0) \cdot 10^{-18} \text{ см}^2$ , если кластеры излучают при значениях температуры  $T = 3200\text{--}3600 \text{ К}$ , что соответствует длинам волн  $\lambda_{\text{max}} = 0.67\text{--}0.75 \text{ мкм}$  для максимальной спектральной мощности излучения. Отметим следующее соотношение между излучательной температурой  $T$  и длиной волны излучения  $\lambda_{\text{max}}$ , соответствующей максимуму спектральной мощности излучения:  $\lambda_{\text{max}} T = 0.24 \text{ см}\cdot\text{К}$ . Оно относится к зависимости сечения поглощения от частоты излучения  $\sigma(\omega) \propto \omega$ , что соответствует  $g(\omega) = \text{const}$  в формуле (3) для сечения поглощения малой макроскопической частицы.

Видно существенное расхождение в величинах удельных сечений поглощения холодных и горячих металлических кластеров. Проанализируем это расхождение в рамках второго механизма взаимодействия электронной подсистемы с полем излучения, так что основой излучательных параметров кластера являются атомные, которые трансформируются в результате взаимодействия в кластере. В табл. 2 приведены параметры излучательных переходов с участием нижних возбужденных состояний атомов, из которых состоят рассматриваемые кластеры. Если считать, что излучательный переход в кластере ниобия начинается с атомного перехода  $5p \rightarrow 5s$ , можно видеть аналогию между случаями ниобия и серебра. Максимальные спектральные мощности излучения кластеров ниобия, которые соответствуют рассматриваемым температурам кластера и использовались для определения удельных сечений поглощения этих кластеров, относятся к энергии фотонов в интервале  $\hbar\omega = 1.4\text{--}1.5 \text{ эВ}$ . Используя формулу (5) для

сечения поглощения кластера с параметрами кластеров серебра, взятыми из табл. 1, получим удельное сечение поглощения в рассматриваемом диапазоне энергий фотона  $\sigma/n = (5.1 \pm 1.7) \cdot 10^{-18} \text{ см}^2$ , что соответствует приведенному выше удельному сечению поглощения кластера ниобия. Следовательно, малая величина удельного сечения поглощения кластеров ниобия может быть объяснена малыми значениями типичных энергий фотона, которые относятся к хвосту спектра поглощения.

Таблица 2

Параметры излучения для нижних состояний атома

Атом	Эл. оболочки перехода	Область энергий, эВ	Время перехода, нс
Li	$2p \rightarrow 2s$	1.85	27
K	$4p \rightarrow 4s$	1.61	27
Ag	$5p \rightarrow 5s$	3.6–3.8	7–8
Nb	$4d^3 5s 5p \rightarrow 4d^4 5s$	2.5–2.6	100–1000
Nb	$4d^4 5p \rightarrow 4d^4 5s$	3.1–3.3	8
W	$5d^4 6s 6p \rightarrow 5d^4 6s^2$	2.7–3.8	60–800

Малое значение удельного сечения поглощения для кластеров вольфрама может быть связано также и с малыми силами осцилляторов для переходов в нижние возбужденные состояния, что обусловлено большими излучательными временами жизни для этих состояний (табл. 2). Отметим, что высокая температура, которой соответствуют представленные выше сечения поглощения кластеров, отвечает повышенным значениям ширины спектра поглощения, поскольку при высоких температурах достигаются такие конфигурации ядер в кластере, которые недоступны при низких температурах. Можно ожидать, что увеличение ширины спектра составляет величину порядка тепловой энергии ядер, и так как эта величина мала по сравнению с шириной спектра при низкой температуре, этот эффект не изменяет принципиально ширину спектра поглощения кластеров при высоких температурах. Поэтому из проведенного анализа следует, что малые значения удельных сечений поглощения для кластеров ниобия и вольфрама, которые определены по излучению горячих кластеров, могут быть объяснены положением испускаемых фотонов на хвосте спектра излучения кластеров, а также более слабым взаимодействием этих кластеров с полем излучения по сравнению со щелочными кластерами и кластерами серебра.

## 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, проведенный выше анализ измеренных параметров по поглощению и испусканию излучения металлическими кластерами, также как и анализ других работ показывает, что модель плазменных электронов для электронной подсистемы может привести к противоречию с экспериментальными данными. Наоборот, модель спектра металлического кластера, основу которой составляет спектр атома с линиями, уширенными в результате взаимодействия валентных электронов с окружающими атомными частицами, находится в согласии с разными экспериментальными данными. Следует подчеркнуть, что рассмотренное различие между двумя моделями относится к математическому описанию процесса поглощения света металлическими кластерами, а не к природе этого процесса, которая одинакова для обоих механизмов поглощения.

Действительно, в обоих случаях свет поглощается валентными электронами, а параметры спектра и сечения поглощения определяются характером взаимодействия этих электронов с окружающими их электронами и атомными остатками. Однако в рамках плазмонной модели поглощения ширина спектра поглощения и максимальное сечение поглощения связаны определенным соотношением, тогда как экспериментальные данные не подтверждают эту связь. Вместе с тем, в случае слабого взаимодействия между валентными электронами атомов кластера имеется простая связь между силой осциллятора кластера, проинтегрированной по спектру, и силой осциллятора в атоме. Хотя взаимодействие между валентными электронами в кластере не является слабым, указанное соотношение выполняется для металлических кластеров, для которых измерены сечения поглощения. Учет этих обстоятельств полезен при анализе излучательных параметров систем, содержащих кластеры.

Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 99-02-16094).

### Литература

1. M. L. Alexander, M. A. Johnson, N. E. Levinger, and W. C. Lindinger, *Phys. Rev. Lett.* **57**, 976 (1986).
2. J. Tiggesbümker, L. Keller, H. O. Lutz, and K. H. Meiwes-Broer, *Chem. Phys. Lett.* **190**, 42 (1992).
3. C. Bréchnignac, Ph. Cahuzac, F. Carlier, and J. Leygnier, *Chem. Phys. Lett.* **164**, 433 (1989).
4. C. Bréchnignac, Ph. Cahuzac, N. Kebaili, J. Leygnier, and A. Sarfati, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 3916 (1992).
5. C. Bréchnignac, Ph. Cahuzac, J. Leygnier, and A. Sarfati, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 2036 (1993).
6. C. Bréchnignac, Ph. Cahuzac, F. Carlier, M. de Frutos, and J. Leygnier, *Chem. Phys. Lett.* **164**, 433 (1989).
7. H. Fallgren and T. P. Martin, *Chem. Phys. Lett.* **168**, 223 (1990).
8. U. Frenzel, U. Kalmbach, D. Kreisle, and E. Recknagel, *Surf. Rev. Lett.* **3**, 505 (1996).
9. U. Frenzel, U. Hammer, H. Westje, and D. Kreisle, *Z. Phys. D* **40**, 108 (1997).
10. H. Haberland, B. von Issendorff, Ji. Yufeng, and T. Kolar, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 3212 (1992).
11. C. Ellert, M. Schmidt, C. Schmitt, T. Reiners, and H. Haberland, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 1731 (1995).
12. H. Haberland, B. von Issendorff, Ji. Yufeng, T. Kolar, and G. Thanner, *Z. Phys. D* **26**, 8 (1993).
13. H. Haberland and B. von Issendorff, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 1445 (1996).
14. W. Ekardt, *Phys. Rev. B* **31**, 6360 (1985).
15. V. Kresin, *Phys. Rev. B* **39**, 3042 (1989); **40**, 12508 (1989); **42**, 3247 (1990).
16. C. Yannouleas, R. A. Broglia, M. Brack, and P. F. Bortignon, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 255 (1989).
17. L. Serra, F. Garcia, M. Barranco, J. Navarro, C. Balbas, and A. Mananes, *Phys. Rev. B* **39**, 8247 (1989).
18. V. Bonacic-Koutecky, P. Fantucci, and J. Koutecky, *J. Chem. Phys.* **93**, 3802 (1990).
19. W. Ekardt and Z. Penzar, *Phys. Rev. B* **43**, 1322 (1991).
20. K. Selby, V. Kresin, J. Masui, M. Vollmer, A. Scheidemann, and W. D. Knight, *Z. Phys. D* **19**, 41 (1991).
21. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Электродинамика сплошных сред*, Наука, Москва (1982).
22. Ch. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, John Wiley, New York (1986).
23. N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics*, Holt, Rinehart and Winston, New York (1976).
24. V. P. Krainov, H. R. Reiss, and B. M. Smirnov, *Radiative Transitions in Atomic Physics.*, Wiley, New York (1987).
25. A. A. Radzig and B. M. Smirnov, *Reference Data on Atoms, Molecules and Ions*, Springer Verlag, Berlin (1985).
26. B. M. Smirnov and H. Weidele, *Письма в ЖЭТФ* **69**, 454 (1999).