

ІНСТИТУТ
ФІЗИКИ
КОНДЕНСОВАНИХ
СИСТЕМ

ICMP-02-24U

Ю.К.Рудавський, Г.В.Понеділок, М.І.Клапчук

МОДЕЛЬНИЙ ПСЕВДОПОТЕНЦІАЛ ВЗАЄМОДІЇ
ЕЛЕКТРОНІВ З НЕГАТИВНИМИ ІОНАМИ

УДК: 538.9

PACS: 71.28+d, 71.27.+a

Моделний псевдопотенціал взаємодії електронів з негативними іонами

Ю.К. Рудавський, Г.В. Понеділок, М.І. Клапчук

Анотація. У роботі обговорюються основні особливості будови електронегативних іонів, їх взаємодія із середовищем, в якому вони знаходяться. Зокрема розглядається вплив газових домішок на розплав лужного металу. У такій системі важливим є вибір потенціала взаємодії електронів з домішками. Детально проаналізовано параметри запропонованого псевдопотенціала з метою визначення умов його застосовності для опису конкретних фізичних систем, проведено порівняння з іншими модельними псевдопотенціалами.

Model pseudopotential for the interaction of electrons with negative ions

Yu.K.Rudavskii, G.V.Ponedilok, M.I.Klapchuk

Abstract. The main features of negative ion construction, the interaction of negative ions with a medium are discussed. Specially, the influence of gaseous impurities on alkaline metal alloys are considerate. Important task is to chose the potential of electron-impurity interaction in such system. The parameters of proposal pseudopotential are analyzed in detail to investigate the field of its applicability for description of real system. Comparison with other model potential have been carried out.

1. Вступ

1.1. Електронегативні іони в сучасних технологіях

Особливості електронегативних іонів спричиняють зміну фізичних, хімічних і навіть біологічних властивостей середовища, в якому вони знаходяться. Людину оточує електронегативне середовище – повітря. Багато інших електронегативних газів широко використовуються в техніці. Саме тому вивчення властивостей електронегативних іонів ведеться давно. Результати досліджень зібрані в монографіях [1, 2]. Окремі питання розглядаються в численних оглядових публікаціях. Багато робіт присвячено вивченню властивостей окремого іона (зокрема дослідженню взаємодії електронегативних іонів з електромагнітним полем [3]). Вивчення процесів іонізації при зіткненні негативних іонів є цікавим у зв'язку з вирішенням проблеми нагрівання термоядерної плазми [4]. Робота [5] присвячена дослідженню впливу електронегативних іонів на макроскопічні властивості газу і плазми, розглядається одна з центральних проблем фізики плазми – проблема її стійкості при застосуванні електронегативних газів. Також процеси з участю електронегативних іонів відіграють важливу роль у фізиці газового розряду.

Окремий цикл робіт присвячено екологічним проблемам. Зокрема, проблемі руйнування озонового шару, очистці димових газів, які в атмосфері призводять до кислотних дощів. Важливу роль відіграють електронегативні іони у верхній атмосфері Землі, де на висоті до 100 км негативний заряд атмосфери пов'язаний з негативними іонами. Процес фотоприлипання електрона до атома впливає на випромінювальні властивості слабоіонізованого газу. Застосування електронегативних іонів зростає з розвитком електророзрядних газових лазерів, газорозрядних пристроїв і плазмохімії.

У нашій роботі обговоримо ще одну задачу, що є актуальною в проблемах корозійної стійкості конструкційних матеріалів.

1.2. Електронегативні домішки в розплавах рідких металів

Відомо, що агресивність рідкометалевих теплоносіїв, які використовуються в атомних реакторах, відносно конструкційних матеріалів значною мірою визначається наявністю в них домішкових елементів H, O, Cl, N, C, F . Лужні метали Li, K, Na, Pb проявляють підвищену активність відносно неметалічних елементів, в результаті чого утворюються інтерметалічні сполуки і розчини цих елементів в лужних металах, концентрація яких зростає з ростом температури.

цій проблемі присвячено цілий ряд експериментальних і теоретичних праць [6–8]. Перспективним є також використання лужних металевих розплавів у термоядерних реакторах. Зокрема авторами роботи [9] пропонується концепція літійового реактора-токамака, в якій покладено нові принципи, приводяться результати їх розрахункового та експериментального обґрунтування, аналізується широкий спектр задач, пов'язаних з можливістю практичної реалізації літійового реактора-токамака. Однією з основних задач є дослідження впливу електронегативних домішок в рідких металах на їх сумісність з конструкційними матеріалами.

Електронегативні домішки у більших або менших кількостях завжди присутні у лужних металевих розплавах. Основними джерелами домішок є: наявність їх у вихідному рідкому металі і конструкційному матеріалі; адсорбовані гази на металічних поверхнях, що контактують з рідким металом; домішки в атмосфері захисного інертного газу або у вакуумі та ін. [9] Експериментально зафіксовано, що рівноважна розчинність газових домішок у рідких металах в залежності від температури наближено описується виразом $\ln c = A - BT^{-1}$, де c – концентрація домішок, A і B – певні константи, які для різних розплавів та різних домішок мають конкретні, експериментально визначені значення [8].

На даний час не до кінця зрозуміла причина каталітичної активності газових домішок у лужних розплавах. Термодинамічні методи дослідження домішок у конденсованих металічних системах дозволяють визначити інтегральні (макроскопічні) характеристики розплавів, побудувати діаграми станів. Однак мікроскопічні причини, що визначають поведінку домішок в сплавах, при таких дослідженнях не можуть бути виявлені. Це не дає можливості прогнозувати результат впливу різних газових домішок на властивості металів і їх сплавів та цілеспрямовано усувати небажані з технологічної точки зору ефекти при контакті рідкометалевих середовищ та конструкційних матеріалів. Для більш глибокого розуміння механізмів взаємодії рідкометалевих фаз з конструкційними сплавами і пояснення корозійних явищ на границі розділу середовищ необхідно провести детальне дослідження поведінки домішок на мікроскопічному рівні.

Подамо до якісні міркування стосовно стану домішок в рідких лужних металах. Експерименти свідчать, що кисень є найбільш небезпечним в рідкому натрії або рідких розплавах на основі натрію. Тому є сенс досліджувати власне кисневі домішки, розчинені в рідкому натрії.

Всі гіпотези, що пояснюють вплив домішок на збільшення втрат

твердого металу при його контакті з рідким, мають на увазі певну форму існування домішки (нейтральний атом, іон, комплексна сполука). Розрахунки, проведені у роботі [10] показали, що кисень знаходиться в натрії і цезії в формі іона O^{2-}

Кисень характеризується високою електронегативністю. Це приводить до того, що розчинений у рідкому натрії кисень буде проявляти тенденцію до утворення негативного іона. З електронної структури кисню ($1s^2 2s^2 2p^4$) видно, що у вільний атом може перебувати в стані O^{--} з двома додатково локалізованими на р-орбіталях електронами. Подвійно заряджений іон кисню матиме електронну конфігурацію схожу на структуру відповідного інертного елементу – неону. Відмінність полягатиме в тому, що радіус негативного іона O^{--} буде більшим від радіуса атома неону, а енергії електронних термів інакшими, особливо валентної оболонки.

Однак немає ніяких підстав кисню, розчиненому в рідкому лужному металі, приписувати зарядовий стан O^{--} або, скажімо, O^- . Ефективний зарядовий стан атома кисню в конденсованому металічному середовищі визначається багатьма факторами. В залежності від параметрів системи зарядовий стан кисню може змінюватися від нейтрального до O^{--} , приймаючи довільні проміжні значення. При нейтральному стані атома кисню відсутнє конфігураційне впорядкування найближчого оточення домішки. В надлишкові термодинамічні функції будуть давати вклад переважно розмірні ефекти, які зумовлені відмінністю розмірів атомів розчинника і домішки. Будь-який інший (відмінний від нейтрального) зарядовий стан атома кисню опосередковано свідчить про наявність хімічного впорядкування в межах першої координаційної сфери. При цьому таке впорядкування неможливо уявити як утворення стабільних оксидів (наприклад Na_2O), а необхідно інтерпретувати як комплекс "домішка–атоми розчинника", які характеризуються середніми значеннями числа найближчих сусідів, середніми значеннями віддалі між атомами і середніми значеннями валентних кутів.

Зарядовий стан атома кисню для спрощення будемо моделювати як локалізацію електронів із зони провідності на невідродженому локальному s-рівні. Основне припущення в поясненні механізму утворення негативного іона кисню–локалізація електрона під впливом ефективного одночастинкового потенціалу. Двократне заповнення локального рівня відповідає зарядовому стану O^{--} . Виникнення ефективного заряду домішки кисню в рідкому металі можна представити як процес гібридизації станів локального рівня з станами зони провідності. Ця якісна інтерпретація утворення ефективного

заряду домішок пояснюється в рамках моделі Андерсона. [11]

1.3. Параметри системи "металевий розплав-газова домішка"

Розглянемо однокомпонентний металевий розплав лужного металу, у якому містяться газові домішки. Мікроскопічний підхід до опису рідких лужних металів Li , K або Na є однаковим. Особливість полягає лише у кількісній відмінності мікроскопічних параметрів, що характеризують ці метали. В Таблиці 1 подані мікроскопічні характеристики атомів Li , K , Na та деякі параметри їх металевих розплавів.

Табл. 1.

Елементи	Li	Na	K
Орбітальний радіус атома $r \times 10^{-10}$ (м)	1.586	1.713	2.162
Електронний терм $-E_s$ (eV)	5.49	5.13	4.19
$T_{пл}(C^0)$	180.5	97.9	63.5
E_F (eV)	4.72	3.23	2.12
$k_F \times 10^8 cm^{-1}$	1.11	0.92	0.75
r_s	3.25	3.93	4.86

Атоми лужних елементів мають по одному електрону на валентній s-оболонці і конденсований стан утворюється за рахунок ідеального металевого зв'язку.

Деякі параметри, що характеризують газові домішки, подані у Таблиці 2.

Табл. 2.

Елементи		C	N	O	F	Cl
Радіуси атомів $r \times 10^{-10}$ (м)	орбітальний	0.521	0.450	0.620	0.396	0.725
	ковалентний	0.77	0.70	0.66	0.64	0.99
$-E_0$ (eV)		1.467	0.21	1.27	3.448	3.614
Електронні терми	$-E_s$ (eV)	17.52	23.04	29.14	35.80	24.63
	$-E_p$ (eV)	8.97	11.74	14.13	16.99	12.31
Електронна конфігурація незаповненої оболонки		$2s^2 2p^2$	$2s^2 2p^3$	$2s^2 2p^4$	$2s^2 2p^5$	$3s^2 3p^5$

Всі хімічні елементи, подані в таблиці, відносяться до класу електронегативних [12]. Електронегативність характеризується здатністю атомів, які входять до складу молекули, інших сполук чи розчинника приєднувати або віддавати електрони. Важливим параметром електронегативності є E_0 – енергія спорідненості електрона до атома, тобто енергія, яка виділяється при приєднанні електрона до атома з утворенням негативного іона. Можливість існування електронегативного іона корелює із ступінню заповнення електронної орбіталі. Для атомів із заповненою електронною орбіталлю зв'язаний стан з електроном відсутній. В силу принципу Паулі електрон виштовхується з області, де знаходяться внутрішні електрони. Лише на великих віддалях від атома електрон притягується до атома за рахунок поляризаційної взаємодії.

Вирішальну роль в утворенні електронегативного іона відіграє обмінна взаємодія електрона в атомі. Найбільша енергія зв'язку відповідає електронегативним іонам із замкнутою електронною орбіталлю. Такими іонами є іони галогенів. Серед них найбільша енергія зв'язку електрона відповідає атому хлора – 3,62 eV (див. табл. 7.6 в [13]). Для іона кисню $O^- (2P : 2s^2 2p^5)$ $E_0 = 1.465 \pm 0.005$ eV. Енергію спорідненості знайдено за порогом фотовідриву з найбільшим класом точності в [1] (табл.3.3, с.59).

Важливими параметрами атомів і електронегативних іонів є також їх розміри. Слід зауважити, що радіус атома суттєво змінюється в залежності від типу утвореного зв'язку і координаційного числа. Поняття іонного радіуса також неоднозначне. Таке положення знаходить своє відображення в існуванні декількох шкал радіусів. Найбільш стабільною величиною, яку можна точно визначити, є ковалентний радіус. Він визначається як половина довжини неполярного зв'язку і є точкою відліку, з якої порівнюються інші радіуси, а також використовується для оцінки розмірів іонів різних елементів в сполуках. Дані з різних джерел про розміри атомів та іонів кисню подані в Таблиці 3.

Табл. 3.

	O	O^-	O^{--}
Радіус атома (іона) $r \times 10^{-10}$ (м)	0.66	1.1	1.26 ÷ 1.4

2. Структура ефективного потенціала електрон-іонної взаємодії

Для опису розплаву металу з електронегативними домішками виникає задача розрахунку електрон-іонної взаємодії. Один з методів її розв'язку дає теорія псевдопотенціала. В основі цієї теорії лежить ряд наближень. Одним з них є розділення всіх електронних станів на внутрішні локалізовані стани іонного кістяка і колективізовані стани зони провідності. Вважається, що хвильові функції внутрішніх орбіталей сусідніх атомів не перекриваються і мало відрізняються від хвильових функцій ізольованих атомів. Поза іонним кістяком потенціал електрон-іонної взаємодії рівний кулонівському $-ze^2/r$, як для точкового іона. При наближенні електрона до ядра величина цього потенціала зменшується. Однак, діє принцип заборони Паулі (електрони з однаковими спінами не можуть знаходитися в однакових квантових станах), тому в області іонного кістяка різко зростає кінетична енергія електрона провідності. Іншими словами, взаємодія колективізованих електронів з електронами іонного кістяка призводить до вкладу в електрон-іонну взаємодію типу відштовхування.

Апріорні потенціали не забезпечують необхідної точності характеристик металу, які потрібно розрахувати, тому для кількісного опису ці потенціали не застосовують. У фізиці металів, особливо рідких, широкого застосування набули модельні потенціали, в які включається параметри, що визначаються експериментальним шляхом [14]. Найбільш поширеними є модельні псевдопотенціали Н.Ашкрофта, Харрісона, Хейне-Абаренкова-Анімалу, Краско-Гурського та ін.(див. [15, 16])

Ключовим питанням теорії псевдопотенціала є питання про можливість розділення електронів на внутрішні і зовнішні, при цьому іонний кістяк, який містить всі внутрішні електрони розглядається як "чорний" ящик, що описується певним набором параметрів – одним і тим самим при будь-яких умовах. Реально при кулонівській взаємодії електронів провідності з іонними залишками останні поляризуються. Це приводить, зокрема, до зміни асимптотики потенціала електронної взаємодії на великих віддалях r : крім кулонівської взаємодії $-(Z/r)$ виникає вклад типу $-\alpha/r^4$, де α – статична поляризованість іона. Поляризованість іона може сильно залежати від середовища, в якому міститься іон, а вже саме по собі може поставити під сумнів поняття "чорного" ящика з фіксованими параметрами.

Отже, кореляційна взаємодія, яка визначає характер притягання електрона до атома, є короткодіяна і її потенціал має асимптотичний

вигляд при $r \rightarrow \infty$ [2]

$$U(r) \sim -\alpha/r^4, \quad (1)$$

Така асимптотична поведінка потенціала зумовлена поляризаційними ефектами, що забезпечують притягання електрона і його локалізацію на домішці. Атомну поляризованість знаходять для вільного атома. У роботі [17] потенціал поляризаційної взаємодії електрона з атомом вибрано у вигляді

$$U(r) = -\alpha/(2(r + r_p))^4, \quad (2)$$

де r_p – радіус обрізання, чисельне значення якого знайдено з узгодження фази розсіяння електрона на потенціалі $U(r)$ з фазою синглетного розсіяння електрона на H -атомі. Для водню радіус обрізання $r_p = 0.74a_B$, поляризованість $\alpha = 9/2a_B^3$. В нашій роботі водень не розглядатимемо, оскільки його стан в рідкометалевій фазі не може бути адекватно описаний в рамках мікроскопічної моделі. Через малість маси ядра водню суттєвими можуть бути квантові ефекти, які втрачаються при використанні адіабатичної гіпотези при описі іонної підсистеми розплаву.

В [18] ефективне поле атома, в якому рухається електрон виражається через спостережувану поляризованість наступним чином:

$$U(r) = V(r) - \frac{\alpha e^2}{2(r + r_p)^2}, \quad (3)$$

де $V(r)$ – потенціал взаємодії для нейтрального атома в хартрі-фоківському наближенні. Параметр r_p вибирається рівним середній віддалі зовнішніх nl -електронів від ядра нейтрального атома. Ефективна поляризованість вибирається так, щоб повна взаємодія $U(r)$ була достатньо сильна для зв'язування електрона з енергією, що рівна енергії спорідненості до електрона. Отримані величини поляризованості для іонів O^- , C^- , F^- добре узгоджуються з експериментальними.

У роботі [19] використовувався подібний підхід:

$$U(r) = U_{HS}(r) + \frac{2(1 - e^{-r/r_0})}{r} - \frac{\alpha(1 - e^{-r/r_p})}{(r^2 + r_p^2)^2}, \quad (4)$$

тут U_{HS} – розраховано, використовуючи потенціал Хартрі-Фока-Слетера. Параметр r_p довільно вибирається рівним $1.5a_B$, $2.5a_B$, $3.5a_B$, $4.5a_B$ відповідно для всіх атомів в кожному наступному рядку періодичної таблиці. Величину атомної поляризації α вибрано з різних джерел і експериментальних, і теоретичних ([19]).

Теоретичним шляхом поляризованість електронегативного іона для випадку, коли слабозв'язаний електрон знаходиться в s -стані, обчислюється за формулою [13]

$$\alpha = 2e^2 \sum_{n \neq 0} \frac{|Z_{0n}|^2}{E_n - E_0},$$

де Z – оператор дипольного моменту електрона, n характеризує стан системи, E_n – енергія цього стану, E_0 – енергія спорідненості електрона до атома. Короткодійний характер взаємодії дозволяє застосувати широко відомий в атомній фізиці метод потенціала нульового радіуса дії для опису будови негативних іонів із зовнішнім s -електроном [3]. Хвильова функція зв'язаного s -стану в δ -потенціалі $\psi(r) = B\sqrt{\gamma/2\pi} \exp(-\gamma r)/r$. Тоді поляризованість $\alpha = B^2/2\gamma^4$. Параметри B та γ для слабозв'язаного електрона в негативному іоні приведено в [13].

В роботі Купера і Мартіна [18] справедливо зауважено, що недоліком у виборі модельного псевдопотенціала є підбір напівемпіричних параметрів. Приводиться ряд робіт, де знехтувано ефектами електронного обміну, атомної поляризованості чи, в кращому випадку представлено напівемпіричними доданками з довільно обраними коефіцієнтами. Нехтування цими ефектами веде до неправильних результатів. Тому єдиним критерієм, який забезпечує точність методу є його узгодження з експериментальними результатами. З огляду на це ми скористаємось значеннями α [19] та r_p [18], знайденими з експерименту.

3. Хвильова функція електрона в негативному іоні

Оскільки енергія зв'язку електрона в негативному іоні значно менша від енергії зв'язку електрона в атомі, розмір негативного іона великий в порівнянні з розміром атома. Зв'язок в негативному іоні здійснюється за рахунок обмінної взаємодії, тобто притягання зовнішнього електрона має місце в області, де знаходяться валентні електрони атома. Тому можна вважати, що за межами атома для слабкозв'язаного електрона можна використати одноелектронне наближення. Радіальна хвильова функція електрона при великих віддальях має вигляд

$$\psi_l(r) = \frac{C}{\sqrt{r}} K_{l+1/2}(\gamma r),$$

l -орбітальний момент електрона, K -функція Макдональда. Така хвильова функція зручна для тих характеристик негативного іона,

які визначаються слабкозв'язаним електроном. Найчастіше використовується представлення т.зв. моделі скінченного радіуса [2]. Інші модельні хвильові функції розглядаються в монографії [2].

Оберемо хвильову функцію s -стану у вигляді:

$$\psi_0(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi r_p^3}} \exp -r/r_p, \quad (5)$$

r_p вибирається рівним середній віддалі зовнішніх nl -електронів від ядра нейтрального атома (табл. 4).

4. Псевдопотенціал взаємодії електронів з нейтральними домішками. Параметри псевдопотенціала

Ефективний потенціал взаємодії електронів з нейтральними домішками виберемо у вигляді

$$V_0(r) = \frac{Ae^{-r/r_p}}{r^2} - \frac{\alpha}{(r^2 + r_p^2)^2}, \quad (6)$$

де $A > 0$, α , $r_p > 0$ — параметри потенціала.

Фур'є-образ потенціала (6)

$$v_0(q) = \int_V V_0(r) e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} d\mathbf{r}$$

має вигляд

$$v_0(q) = \frac{4\pi Ae^2}{q} \operatorname{arctg}(qr_p) - \frac{\alpha\pi^2 e^2}{r_p} e^{-qr_p}. \quad (7)$$

Перший доданок виразу (6) є деякою аналітичною апроксимацією відштовхуючої взаємодії електрона з нейтральною домішкою.

Параметр A можна визначити із фізичних міркувань. По-перше, будемо вимагати, щоб серед власних значень рівняння Шредінгера для електрона в полі потенціала (6) містився хоча б один локализований рівень. Відомо, що спектр зв'язаних станів потенціала, що спадає швидше від кулонівського, складається із скінченного числа енергетичних рівнів або може зовсім їх не містити. Із усіх можливих стаціонарних енергетичних рівнів рівняння Шредінгера для потенціала (6) можна розглядати лише рівень, що відповідає основному

стану. Більше того, цілком суттєвим є припущення, що енергія рівня основного стану співпадає з енергією спорідненості.

$$E_0 = 4\pi \int_0^\infty r^2 \left\{ \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{d\psi_0}{dr} \right)^2 + V_0(r) \psi_0^2(r) \right\} dr$$

Таким чином, отримуємо рівняння для визначення параметра A :

$$E_0 = \frac{\hbar^2}{2mr_p^2} + \frac{4Ae^2}{3r_p^2} - \frac{4\alpha I e^2}{r_p^4},$$

де

$$I = \int_0^\infty dx \frac{x^2}{(1+x^2)^2} e^{-2x}, \quad x = r/r_p.$$

Всі розрахунки проведемо в атомній системі одиниць, де

$$1 \text{ а.о. енергії} = 1Ry = e^2/2a_B = 13.6eB;$$

$$1 \text{ а.о. довжини} = 0,0529 \text{ нм} = a_B;$$

$$\hbar = m = e = 1$$

У знерозмірених величинах потенціал (6) має вигляд

$$V_0(r) = \frac{2Ae^{-r/r_p}}{r^2} - \frac{2\alpha}{(r^2 + r_p^2)^2},$$

де $A = 3/8r_p^2 E_0 + 3\alpha I/r_p^2 - 3/8$.

Побудовано псевдопотенціал взаємодії електронів з нейтральними домішками O , C , F , Cl (рис.1). Всі параметри потенціала $V_0(r)$ зведені в Таблицю 4.

Табл. 4.

Елементи	$r_p(a_o)$ [18]	$-E_0(Ry)$	$\alpha(a_o^3)$	$A(a_o)$
O	1.2	0.1077	5.19*	0.278
C	1.71	0.09188	14.2*	0.527
F	1.16	0.2534	4.05*	0.249
Cl	2.046	0.2656	23.5**	0.968

*-експериментальні величини, взяті з [20] **-взято з [19].

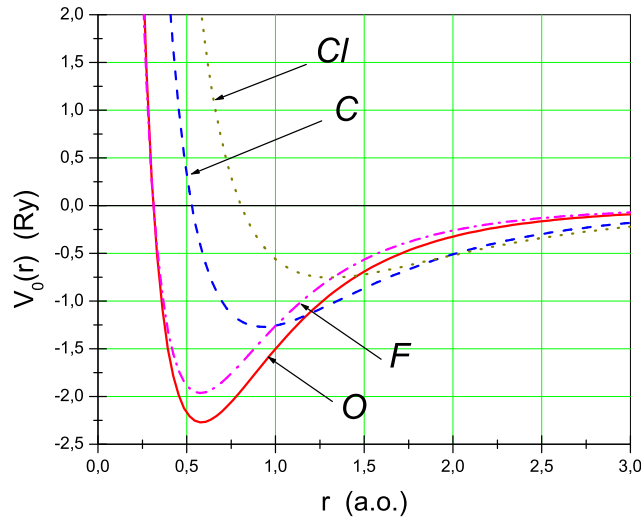


Рис. 1. Модельний псевдопотенціал взаємодії електронів з нейтральними домішками O, C, F, Cl . Параметри з таблиці 4.

5. Псевдопотенціал взаємодії електронів із зарядженими домішками

Розглянемо окрему газову домішку, розчинену в рідкому лужному металі. Повний гамільтоніан моделі "металевий розплав+газова домішка" в координатному зображенні виберемо таким:

$$\hat{H} = H_{cl} + \hat{H}_{el-i} + \hat{H}_{el-el}, \quad (8)$$

де \hat{H}_{el-i} – оператор енергії електрон-іонної взаємодії, доданок \hat{H}_{el-el} описує енергію попарної міжелектронної взаємодії, неоператорна частина H_{cl} описує енергію класичної іон-іонної взаємодії.

$$\begin{aligned} \hat{H}_{el-i} = & -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{1 \leq i \leq N} \Delta_i + \sum_{1 \leq i \leq N} \sum_{1 \leq j \leq N} V(|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|) \\ & + \sum_{1 \leq i \leq N} V_0(|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_0|). \end{aligned} \quad (9)$$

$$\hat{H}_{el-el} = \frac{1}{2} \sum_{1 \leq i \neq j \leq N} \Phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) = \frac{1}{2} \sum_{1 \leq i \neq j \leq N} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}. \quad (10)$$

У зображенні вторинного квантування оператор (8) з врахуванням лише певного класу кулонівських міжелектронних взаємодій записується у вигляді [21]

$$\begin{aligned} \hat{H} = & H_{cl} + \sum_{\mathbf{k} \in \Lambda} \sum_{\sigma = \pm 1} E_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}\sigma}^+ a_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{\sigma = \pm 1} E_0 d_{0\sigma}^+ d_{0\sigma} \\ & + \sum_{\mathbf{k} \in \Lambda} \sum_{\mathbf{q} \in \Lambda} \sum_{\sigma = \pm 1} (V_{\mathbf{q}} a_{\mathbf{k}\sigma}^+ a_{\mathbf{k}-\mathbf{q},\sigma} + V_{0,\mathbf{q}} a_{\mathbf{k}\sigma}^+ a_{\mathbf{k}-\mathbf{q},\sigma}) + \sum_{\sigma = \pm 1} U_0 \hat{n}_{0\sigma} \hat{n}_{0,-\sigma} \\ & + \sum_{\mathbf{k} \in \Lambda} \sum_{\sigma = \pm 1} (W_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}\sigma}^+ d_{0\sigma} + W_{\mathbf{k}}^* d_{0\sigma}^+ a_{\mathbf{k}\sigma}) + \sum_{\mathbf{k} \in \Lambda} \sum_{\mathbf{q} \in \Lambda} \sum_{\sigma, \sigma' = \pm 1} P_{\mathbf{q}} a_{\mathbf{k}\sigma}^+ a_{\mathbf{k}-\mathbf{q},\sigma} \hat{n}_{\sigma'} \\ & + \sum_{\mathbf{k} \in \Lambda} \sum_{\sigma \neq \sigma'} (U_{\mathbf{k}} \hat{n}_{\sigma'} a_{\mathbf{k}\sigma}^+ d_{0,\sigma} + U_{\mathbf{k}}^* d_{0,\sigma}^+ a_{\mathbf{k}\sigma} \hat{n}_{\sigma'}) \end{aligned} \quad (11)$$

Тут $a_{\mathbf{k}\sigma}$ ($a_{\mathbf{k}\sigma}^+$) та $d_{0\sigma}$ ($d_{0\sigma}^+$) – ферміївські оператори знищення (народження) електронів у станах $\{\mathbf{k}, \sigma\}$ і $\{\mathbf{R}_0, \sigma\}$, де $\sigma = \pm 1$ – квантове спінове число, яке приймає два значення, що відповідають двом можливим орієнтаціям електронного спіна відносно осі квантування. Величина $\hat{n}_{0,\sigma} = d_{0,\sigma}^+ d_{0,\sigma}$ – оператор числа електронів з проекцією спіна σ , які локалізовані на домішковому атомі, E_0 – енергія локалізованого електронного стану $\psi_0(\mathbf{r})$.

Матричний елемент $V_{0,\mathbf{q}}$, що характеризує процес пружного розсіяння електрона на нейтральній домішці, має вигляд

$$V_{0,\mathbf{q}} = e^{-i\mathbf{q}\mathbf{R}_0} v_0(\mathbf{q}), \quad (12)$$

де формфактор псевдопотенціала $v_0(\mathbf{q})$ (7).

Доданок $\sum_{\mathbf{k} \in \Lambda} \sum_{\mathbf{q} \in \Lambda} \sum_{\sigma, \sigma' = \pm 1} P_{\mathbf{q}} a_{\mathbf{k}\sigma}^+ a_{\mathbf{k}-\mathbf{q},\sigma} \hat{n}_{\sigma'}$ в гамільтоніані (11) описує процес пружного розсіяння електронів на зарядженій домішці.

Матричний елемент, що описує інтенсивність цього процесу має вигляд

$$P_{\mathbf{q}} = \int_V e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} \tilde{\Phi}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (13)$$

Величина

$$\tilde{\Phi}(\mathbf{r}) = \int_V \Phi(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) |\psi_0(\mathbf{r}')|^2 d\mathbf{r}', \quad (14)$$

має зміст потенціальної енергії електрона в полі, яке створюється локалізованим на орбіталі $\psi_0(\mathbf{r})$ електроном.

У наближенні Хартрі-Фока ефективний псевдопотенціал домішки

$$\tilde{V}_0(r) = V_0(r) + \langle \hat{n} \rangle \int_V \Phi(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) |\psi_0(\mathbf{r}')|^2 d\mathbf{r}', \quad (15)$$

тут $\langle \hat{n} \rangle$ - середнє число заповненості локалізованого рівня електронами з проекцією спіна σ . Цю величину треба розраховувати самозгоджено. У цій роботі приймемо, що $0 \leq \langle \hat{n} \rangle \leq 2$ (згідно принципу Паулі).

Вираз для $\tilde{\Phi}(\mathbf{r})$ можна записати в такому вигляді

$$\tilde{\Phi}(\mathbf{r}) = \frac{4\pi e^2}{q^2 V} \sum_{\mathbf{q}} \frac{1}{q^2} e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} \rho_{1s}(\mathbf{q}),$$

де введено коефіцієнт Фур'є електронної густини

$$\rho_{1s}(\mathbf{q}) = \frac{1}{\pi r_p^3} \int_V d\mathbf{r}' e^{-2\mathbf{r}'/r_p} e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}'} = \frac{q_0^4}{(q^2 + q_0^2)^2}, \quad q_0 = 2/r_p.$$

Тоді

$$\tilde{\Phi}(\mathbf{r}) = \frac{q_0^4 e^2}{\pi r} \text{Im} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{iqr} dq}{q(q^2 + q_0^2)^2},$$

Остаточно отримаємо

$$\tilde{\Phi}(\mathbf{r}) = \frac{e^2}{r} \left\{ 1 - e^{-2r/r_p} - \frac{r}{r_p} e^{-2r/r_p} \right\}.$$

Тоді ефективний потенціал взаємодії електрона із зарядженою домішкою (15) набуде вигляду

$$\tilde{V}_0(r) = V_0(r) + \langle \hat{n} \rangle \frac{e^2}{r} \left\{ 1 - e^{-2r/r_p} - \frac{r}{r_p} e^{-2r/r_p} \right\}. \quad (16)$$

На рис.2 побудовано ефективний псевдопотенціал взаємодії електрона із домішкою кисню $\tilde{V}_0(r)$ при $0 \leq \langle \hat{n} \rangle \leq 2$. При однократному заповненні локального рівня, що відповідає зарядовому стану O^- , зростає вклад хартрі-фоківського потенціала. При значенні $\langle \hat{n} \rangle = 1.5$ зв'язаний стан електрона з іоном відсутній.

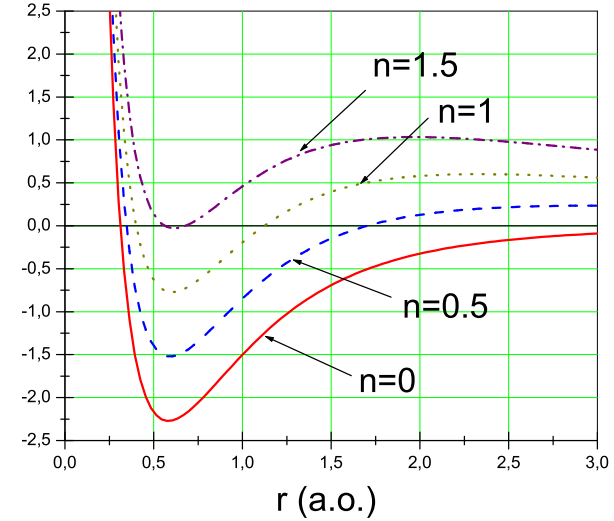


Рис. 2. Модельний псевдопотенціал взаємодії електронів з зарядженою домішкою кисню. $0 \leq \langle \hat{n} \rangle \leq 2$

Фур'є-компонента ефективного псевдопотенціалу домішки

$$\tilde{v}_0(q) = v_0(q) + P_q \langle \hat{n} \rangle = \int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} \left[V_0(r) + \langle \hat{n} \rangle \int d\mathbf{r}' |\psi_0(\mathbf{r}')|^2 \Phi(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \right]$$

містить хартрі-фоківський потенціал, що створюється зарядом домішки.

$$P_q = \frac{4\pi e^2}{q^2} \left[1 - \frac{q^2 r_p^2}{(4 + q^2 r_p^2)} \left(1 + \frac{4}{4 + q^2 r_p^2} \right) \right]. \quad (17)$$

В атомній системі одиниць

$$\begin{aligned} \tilde{v}_0(q) &= \frac{8\pi A}{q} \arctan(qr_p) - \frac{4\alpha\pi^2}{r_p} e^{-qr_p} \\ &+ \langle \hat{n} \rangle \frac{8\pi}{q^2} \left[1 - \frac{q^2 r_p^2}{(4 + q^2 r_p^2)} \left(1 + \frac{4}{4 + q^2 r_p^2} \right) \right]. \end{aligned}$$

При прямуванні q до нуля форм-фактор $v_0(q)$ залишається скінченним при $q = 0$.

$$v_0(q) = v_0(0) + \beta q + pq^2, \quad q \rightarrow 0, \quad (18)$$

$$v_0(0) = (8\pi A r_p - 4\pi^2 \alpha) / r_p, \quad \beta = 4\alpha\pi^2, \quad p = -2\alpha\pi^2 r_p / 2$$

На рис.3 побудовано $v_0^*(q) = \frac{v_0(q)}{v_0(0)}$, $q = qa_B$ для домішки кисню.

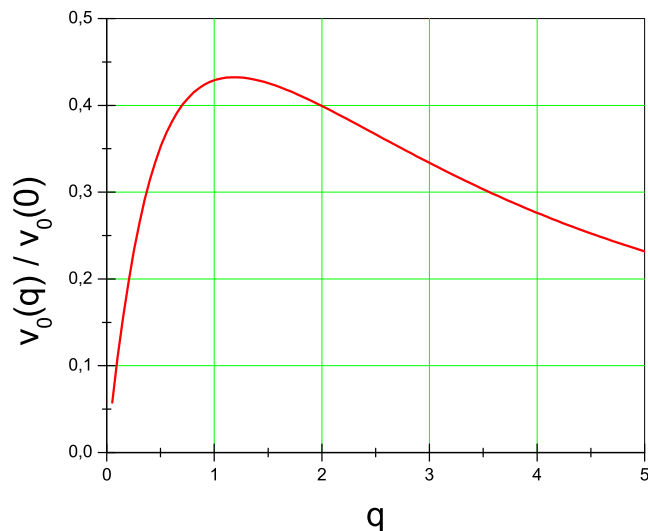


Рис. 3. Формфактор $v_0^*(q)$ для домішки кисню.

6. Висновки

У роботі запропоновано модельний потенціал взаємодії електронів з негативними домішками. Проаналізовано підбір параметрів псевдопотенціала, його застосовність для опису електронегативних іонів O^- , C^- , F^- , Cl^- . Запропонований псевдопотенціал використаємо надалі для розрахунку зарядового та спін-поляризованого стану домішки кисню в рідкому натрії.

Література

1. Месси Г. Отрицательные ионы. – М.: “Мир”, 1979.
2. Смирнов Б.М. Отрицательные ионы. – М.: “Атомиздат”, 1978.
3. Головинский П.А., Киян И.Ю. Отрицательный ион в сильном световом поле. // УФН, 1990, т.160, вып.6, с.97–140.
4. Чибисов М.И. Электронные процессы при медленном столкновении отрицательного и положительного атомных ионов. // УФН, 2002, т.172, №1, с.1–29.
5. Александров Н.Л., Напартович А.П. Процессы в газе и плазме с отрицательными ионами. // УФН, 1993, т.163, №3, с.1–26.
6. Бескорвайный Н.М., Иолтуховский А.Г. Конструкционные материалы и жидкометаллические теплоносители. – М.: “Энергоатомиздат”, 1983.
7. Грезнов Г.М., Евтихин В.А. и др. Материаловедение жидкометаллических систем термоядерных реакторов. – М.: “Энергоиздат”, 1989.
8. Линчевский Б.В. Термодинамика и кинетика взаимодействия газов с жидкими металлами. – М.: “Металлургия”, 1986.
9. Михайлов В.Н., Евтихин В.А. и др. Литий в термоядерной и космической энергетике XXI века. – М.: “Энергоатомиздат”, 1999.
10. Greenwood D.A., Ratti V.K. – in: Proc.Intern. Conf. Organized by the BNES, Nottingham, April 1973, Lond., p.43–45.
11. П.Андерсон. Локализованные магнитные состояния в металлах. // Phys.Rev., vol.124, 41(1961) (в кн. Теория ферромагнетизма металлов и сплавов. Сб.статей под ред. Вонсовского С. В.) – Иностр. лит. М., 1963.
12. Бацанов Б.М. Электроотрицательность элементов и химическая связь. – Новосибирск, Изд. Сиб. отд. АН СРСР, 1962.
13. Смирнов Б.М. Физика атома и иона. – М.: “Энергоатомиздат”, 1986, с.170.

14. Островский О.И., Григорян В.А., Вишкарев А.Ф. Свойства металлических расплавов. – М.: “Металлургия”, 1988, 304 с.
15. Харрисон У. Псевдопотенциалы в теории металлов. – М.: Мир, 1968, 367 с.
16. Юхновский И.Р., Гурский З.А. Квантово-статистическая теория неупорядоченных систем. – К.: Наук. думка, 1991, 228 с.
17. Головинский П.А., Зон Б.А. Многоквантовые процессы на отрицательных ионах. // Известия АН СРСР, Сер. физ. 1981, т.45, №12, с.2305.
18. Cooper J.W., Martin J.B. Electron photodetachment from ions and elastic collision cross section for O, C, Cl and F . // Phys.Rev., 126, 1482 (1962).
19. Robinson E.J., Geltman S. Single- and double- quantum photodetachment of negative ions. // Phys.Rev. 153, 4 (1967).
20. A.Dalgarno. // Advan.Phys. 11, 281, 1962.
21. Рудавський Ю.К., Понеділок Г.В., Микитюк О.А., Клапчук М. І. Стани електронегативних домішок в структурно неупорядкованих системах.// Препринт ІСМР-02-13U, Львів, 2002.

Препринти Інституту фізики конденсованих систем НАН України розповсюджуються серед наукових та інформаційних установ. Вони також доступні по електронній комп'ютерній мережі на WWW-сервері інституту за адресою <http://www.icmp.lviv.ua/>

The preprints of the Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine are distributed to scientific and informational institutions. They also are available by computer network from Institute's WWW server (<http://www.icmp.lviv.ua/>)

Юрій Кирилович Рудавський
Григорій Володимирович Понеділок
Мирослава Іванівна Клапчук

МОДЕЛЬНИЙ ПСЕВДОПОТЕНЦІАЛ ВЗАЄМОДІЇ ЕЛЕКТРОНІВ З
НЕГАТИВНИМИ ІОНАМИ

Роботу отримано 20 листопада 2002 р.

Затверджено до друку Вченою радою ІФКС НАН України

Рекомендовано до друку семінаром відділу теорії нерівноважних процесів

Виготовлено при ІФКС НАН України

© Усі права застережені