

Е. Ю. Ремета, В. І. Келемен

Асиметрія пружного розсіювання електронів атомами з напівзаповненими підоболонками

(Представлено академіком НАН України О. Б. Шпеником)

Пропонується безпараметрична модель опису процесу потенціального пружного розсіювання електронів багатоелектронними атомними системами, що мають одну напівзаповнену підоболонку. Метод базується на наближеннях спін-поляризованому і локальній спіновій густині та застосовується до вивчення розсіювання електронів на атомах Ag, Sb, Mn, Eu. Куткові залежності функції асиметрії з урахуванням ефектів поглинання, обміну та поляризації обчислені при енергії зіткнень 10 eV.

Основний стан атомних систем, які містять одну напівзаповнену $(n\ell)^{2\ell+1} - s^1, p^3, d^5, f^7$ -валентну або субвалентну підоболонку, описують, використовуючи спін-поляризоване наближення [1, 2]. Згідно з правилом Хунда [1], спіни електронів в такій підоболонці співнаправлені, тому основний стан системи має максимальний спін, а вся електронна оболонка розділяється на дві спінові підоболонки.

Обмінна, поляризаційна взаємодія та ефекти поглинання енергії при пружному розсіюванні електрона на спін-поляризованих системах мають визначитися спіновою структурою їх оболонок. При малих, декілька електронвольт, енергіях зіткнень врахування цієї структури є суттєвим.

Для узгодженого опису процесу потенціального розсіювання електронів на атомах атомні характеристики та потенціали, що необхідні в методі оптичного потенціала (ОП), визначаються в локальному та локальному спіновому наближеннях стаціонарної [2] та нестаціонарної (див. [3]) теорії функціонала густини (ТФГ).

На основі локального спінового наближення пропонується потенціальна модель пружного розсіювання електронів атомами Ag($4d^{10}5s^1 \ ^2S$), Sb($5s^25p^3 \ ^4S$) і Mn($3d^54s^2 \ ^6S$), Eu($4f^76s^2 \ ^8S$).

Напрям спіна електрона, який розсіюється на спін-поляризованій системі, може бути орієнтований як по спіну мішені — паралельно ($\uparrow\uparrow, \Lambda = p$), так і проти нього — антипаралельно ($\uparrow\downarrow, \Lambda = a$). При розсіюванні електрона на атомній системі, що серед заповнених має одну ns -підоболонку, диференціальний переріз пов'язаний з перерізами синглетного і триплетного розсіювання.

Самоузгоджений розрахунок атомних характеристик спін-поляризованих систем проводиться у наближенні локальної спінової густини (НЛСГ) ТФГ [2, 4–6] та скалярно-релятивістському наближенні (див. [3]) з виключенням енергії самодії електронів [7]. В результаті маємо електронні спінові густини $\rho_\lambda(r)$, повну густину $\rho(r) = \rho_\uparrow(r) + \rho_\downarrow(r)$. Тут $\lambda = \uparrow$ відноситься до електронів зі спінами вгору, включаючи напівзаповнену підоболонку, а $\lambda = \downarrow$ — до спінів вниз.

Використання НЛСГ призводить до модифікації потенціалів обмінної $V_X^\Lambda(r, E)$ і поляризаційної $V_P^\Lambda(r)$ взаємодії в дійсній $V_R^\Lambda(r, E)$ частині ОП та потенціалу поглинання $V_A^\Lambda(r, E)$,

що є уявною частиною ОП [3] (використовуємо атомні одиниці $\hbar = e = m_e = 1$, енергія $E = k^2/2$, k – імпульс налітаючого електрона)

$$V_{\text{opt}}^{\Lambda,\pm}(r, E) = V_R^{\Lambda,\pm}(r, E) + iV_A^{\Lambda}(r, E), \quad (1)$$

$$V_R^{\Lambda,\pm}(r, E) = V_S(r) + V_X^{\Lambda}(r, E) + V_P^{\Lambda}(r, E) + V_{\text{so}}^{\pm}(r, E), \quad (2)$$

де $V_S(r)$ – статичний, а $V_{\text{so}}^{\pm}(r, E)$ – спін-орбітальний потенціали.

Обмінна взаємодія (див. [3]) налітаючого електрона зі спін-поляризованим атомом відбувається тільки з відповідною спіноюю підоболонкою

$$V_X^{\Lambda}(r, E) = -\frac{2k_F^{\lambda}(r)}{\pi} \left(1 + \frac{1 - \kappa_{\lambda}^2}{2\kappa_{\lambda}} \ln \left| \frac{1 + \kappa_{\lambda}}{1 - \kappa_{\lambda}} \right| \right). \quad (3)$$

Тут $k_F^{\lambda}(r) = [6\pi^2\rho_{\lambda}(r)]^{1/3}$, $\kappa_{\lambda}(r, E) = k_s^{\lambda}(r, E)/k_F^{\lambda}(r)$, $(k_s^{\lambda}(r, E))^2 = k^2 + V^{\lambda}(r, k^2/2)$, $k^2 = 2E$. Для потенціальної функції $V^{\lambda}(r, k^2/2)$ використано модельний вид $V^{\lambda}(r, k^2/2) = (k_F^{\lambda}(r))^2 + 2I/[1 + (kr)^2/2]$, де I – потенціал іонізації атома-мішені. В (3) $\lambda = \uparrow$ відповідає $\Lambda = p$, а $\lambda = \downarrow$ – $\Lambda = a$. У локальному спін-неполяризованому наближенні імпульс Фермі $k_F(r) = [3\pi^2\rho(r)]^{1/3}$, а величини, що входять у потенціал (3), визначаються повною густиною $\rho(r)$.

Поляризаційний потенціал у внутрішній області атома зобов'язаний кореляційній взаємодії налітаючого електрона з електронами мішені [8, 9]. В НЛСГ ТФГ ця взаємодія описується кореляційним функціоналом [4–6]

$$E_c^{LSDA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) \cdot \varepsilon_c[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})], \quad (4)$$

де $\varepsilon_c[\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)] = \varepsilon_c[r_s(r), \zeta(r)]$ – густина кореляційної енергії, спінова поляризація $\zeta(r) = [\rho_{\uparrow}(r) - \rho_{\downarrow}(r)]/\rho(r)$, $r_s(r) = \{3/[4\pi\rho(r)]\}^{1/3}$.

На малих відстанях (SR) використовуються безпараметричні поляризаційні потенціали у вигляді

$$V_P^{SR}(r) = \varepsilon_c(r_s, \zeta), \quad V_P^{SR}(r) = \varepsilon_c(r_s, \zeta) - \frac{r_s}{3} \frac{d\varepsilon_c}{dr_s}, \quad (5)$$

які для випадку локального спін-неполяризованого наближення $\zeta(r) = 0$ було запропоновано у роботах [8] та [9], відповідно. Послідовне застосування варіаційної процедури до функціонала (4) дозволяє ввести такі спінові потенціали поляризаційної взаємодії:

$$V_P^{SR,p}(r) = V_c^{\uparrow}(r), \quad V_P^{SR,a}(r) = V_c^{\downarrow}(r), \quad (6)$$

$$V_c^{\lambda}(r) = \varepsilon_c(r_s, \zeta) - \frac{r_s}{3} \frac{\partial \varepsilon_c}{\partial r_s} \pm (1 \mp \zeta) \frac{\partial \varepsilon_c}{\partial \zeta}. \quad (7)$$

Верхній знак у (7) відповідає $\lambda = \uparrow$, а нижній – $\lambda = \downarrow$.

З робіт [13, 14] випливає, що

$$\varepsilon_c(r_s, \zeta) = \varepsilon_c^P(r_s) + \Delta\varepsilon_c(r_s, \zeta), \quad \varepsilon_c^P(r_s) = \varepsilon_c(r_s, 0),$$

$$\Delta\varepsilon_c(r_s, \zeta) = \alpha_c(r_s) f(\zeta) \frac{1 + \beta_c(r_s)\zeta^4}{f''(0)}, \quad \Delta\varepsilon_c(r_s, 1) = \varepsilon_c^F(r_s) - \varepsilon_c^P(r_s),$$

$$\beta_c(r_s) = f''(0)\Delta\varepsilon_c(r_s, 1)/\alpha_c(r_s) - 1, \quad \varepsilon_c^F(r_s) = \varepsilon_c(r_s, 1),$$

$$f''(0) = 4[9(2^{1/3} - 1)]^{-1}, \quad f(\zeta) = \frac{(1 + \zeta)^{4/3} + (1 - \zeta)^{4/3} - 2}{2(2^{1/3} - 1)}.$$

Функції $\alpha_c(r_s)$, $\varepsilon_c^F(r_s)$, $\varepsilon_c^P(r_s)$ апроксимовані єдиним виразом [15]

$$g(x(r_s)) = A \left\{ \ln \frac{x^2}{X(x)} + \frac{2B}{Q} \operatorname{arctg} \frac{Q}{2x + B} - \frac{Bx_0}{X(x_0)} \left[\ln \frac{(x - x_0)^2}{X(x)} + \frac{2(B + 2x_0)}{Q} \operatorname{arctg} \frac{Q}{2x + B} \right] \right\},$$

де $x = \sqrt{r_s}$, $X = x^2 + Bx + C$, $Q = [4C - B^2]^{1/2}$. Коефіцієнти A , B , C , x_0 дорівнюють: для $\alpha_c(r_s)$: $-0,0337737$; $1,13107$; $13,0045$; $-0,00475840$; для $\varepsilon_c^F(r_s)$: $0,0310907$; $7,06042$; $18,0578$; $-0,32500$; для $\varepsilon_c^P(r_s)$: $0,0621814$; $3,72744$; $12,9352$; $-0,10498$.

Похідні у (7) мають вигляд:

$$\frac{d\varepsilon_c}{dr_s} = (2\sqrt{r_s})^{-1} \frac{d\varepsilon_c}{dx}, \quad \frac{\partial\varepsilon_c}{\partial r_s} = (2\sqrt{r_s})^{-1} \frac{\partial\varepsilon_c}{\partial x}, \quad \frac{\partial\varepsilon_c}{\partial \zeta} = \frac{\partial\Delta\varepsilon_c}{\partial \zeta},$$

$$\frac{d\varepsilon_c}{dx} = \frac{\partial\varepsilon_c}{\partial x} = [1 - f(\zeta)\zeta^4] \frac{d\varepsilon_c^P}{dx} + f(\zeta)\zeta^4 \frac{d\varepsilon_c^F}{dx} + \frac{f(\zeta)}{f''(0)} (1 - \zeta^4) \frac{d\alpha_c}{dx},$$

$$\frac{\partial\Delta\varepsilon_c}{\partial \zeta} = \frac{\varepsilon_c^F(x) - \varepsilon_c^P(x) - \alpha_c(x)}{f''(0)} [4f(\zeta) + f'(\zeta)\zeta] \zeta^3 + \alpha_c(x) \frac{f'(\zeta)}{f''(0)}.$$

Зауважимо, що у спін-неполяризованому наближенні, коли $\zeta(r) = 0$, потенціали (7) однакові та збігаються з другим потенціалом з (5) [9], а їхній перший доданок дорівнює першому потенціалу з (5) [8]. Це наближення відповідає кореляційній взаємодії у парамагнітному електронному газі.

На великих відстанях (LR) поляризаційний потенціал має асимптотичний вигляд $V_P^{LR}(r) = -\alpha_d(0)/2r^4$, починаючи з певних відстаней $r > r_c$ для (5) та $r > r_c^\Lambda$ для (6). Тут $\alpha_d(0)$ — статична дипольна поляризованість атома, розрахована у локальному наближенні нестационарної ТФГ з використанням релятивістського ефективного атомного потенціалу (див. [3]). Для потенціалів розсіювання електронів на атомах Ag, Sb, Mn, Eu отримано такі характеристики: $r_c^\uparrow = 9,161$; $7,551$; $6,053$; $9,544$; $r_c^\downarrow = 4,833$; $4,373$; $6,841$; $11,6$ (в одиницях $a_0 = 5,2918 \cdot 10^{-9}$ см); $\alpha_d(0) = 52,59$; $47,84$; $60,36$; $204,4$ (в a_0^3), відповідно.

Ефекти поглинання у НЛСГ описуємо модифікацією потенціалу поглинання з [10]

$$V_a^\Lambda(r, E) = -\frac{W_\Lambda(E)r^2\rho_H(r)}{[T_{\text{loc}}^\Lambda(r, E)]^2}. \quad (8)$$

Тут $T_{\text{loc}}^\Lambda = E - V_S - V_X^\Lambda - V_P^\Lambda$ — локальна кінетична енергія налітаючого електрона; $\rho_H(r)$ — густина електронів валентної підоболонки атома. Емпіричні параметри $W_\Lambda(E)$ знаходимо, як в роботі [11], із зіставлення перерізів поглинання з перерізами, отриманими з безпараметричними потенціалами поглинання з роботи [12] (див. також [11]). Для пар Ag, Sb та Mn, Eu значення $W_\Lambda(E)$ при енергії зіткнень 10 еВ такі (ат. од.): $W_p(E) = 0,2464$; $0,08425$; $0,7079$; $0,5383$; $W_a(E) = 0,1657$; $0,1325$; $0,6925$; $0,5356$.

Двома ОП (1) більш детально описується паралельне та антипаралельне розсіювання електронів атомними системами з напівзаповненими підоболонками. Тому маємо чотири набори парціальних фаз розсіювання — $\delta_\ell^{\Lambda,\pm}(E) = \varepsilon_\ell^{\Lambda,\pm}(E) + i\mu_\ell^{\Lambda,\pm}(E)$. Тут \pm зобов'язано використанню $V_{so}^\pm(r, E)$. Фази обчислюємо, розв'язуючи фазові рівняння згідно з [3, 11]. Диференціальний переріз пружного розсіювання визначаємо як середнє з двох спінових перерізів $d\sigma/d\theta = (d\sigma^p/d\theta + d\sigma^a/d\theta)/2$, $d\sigma^\Lambda/d\theta = |f^\Lambda(\theta, E)|^2 + |g^\Lambda(\theta, E)|^2$. Пряма $f^\Lambda(E, \theta)$ та перевороту спіна $g^\Lambda(E, \theta)$ амплітуди дорівнюють

$$f^\Lambda(E, \theta) = \frac{1}{2ik} \sum_{\ell=0}^{\infty} \left\{ (\ell + 1) \left[\frac{\exp(2i\varepsilon_\ell^{\Lambda,+})}{\exp(2i\mu_\ell^{\Lambda,+})} - 1 \right] + \ell \left[\frac{\exp(2i\varepsilon_\ell^{\Lambda,-})}{\exp(2i\mu_\ell^{\Lambda,-})} - 1 \right] \right\} P_\ell(\cos \theta),$$

$$g^\Lambda(E, \theta) = \frac{1}{2ik} \sum_{\ell=1}^{\infty} \left[\frac{\exp(2i\varepsilon_\ell^{\Lambda,-})}{\exp(2i\mu_\ell^{\Lambda,-})} - \frac{\exp(2i\varepsilon_\ell^{\Lambda,+})}{\exp(2i\mu_\ell^{\Lambda,+})} \right] P_\ell^1(\cos \theta).$$
(9)

Параметр асиметрії пружного розсіювання визначаємо через перерізи $d\sigma^\Lambda/d\theta$: $A(E, \theta) = (d\sigma^a/d\theta - d\sigma^p/d\theta)/2(d\sigma/d\theta)$.

З використанням спін-поляризованого та локальної спінової густини наближення розраховано параметри асиметрії $A(E, \theta)$ процесу пружного розсіювання електронів атомами Ag, Sb, Mn, Eu при 10 еВ. Досліджено роль обмінної і поляризаційної взаємодій та ефектів поглинання на поведінку асиметрії.

На рис. 1 наведено кутові залежності параметрів асиметрії $A(E, \theta)$, розрахованих в різних наближеннях. З рисунка бачимо, що вплив поглинання на асиметрію при розсіюванні на всіх атомах якісно та кількісно досить великий, а найсуттєвіший — для Mn.

Асиметрія для атомів Ag, Sb, Mn, Eu була також розрахована у двох таких наближеннях без поглинання: 1) обмінний потенціал $V_X^\Lambda(r, E)$ з (3), а як поляризаційний потенціал $V_P^{SR}(r)$ використовується другий потенціал з (5), коли $\zeta(r) = 0$, тобто поляризаційна взаємодія враховується спін-неполяризовано; 2) обмінний потенціал спін-неполяризований $V_X(r, E)$, а поляризаційний потенціал $V_P^{SR,\Lambda}(r)$ з (6), (7). Асиметрію у цих двох наближеннях порівнюємо з асиметрією зі спін-поляризованим врахуванням обміну (3) та поляризації (6), (7). Бачимо, що для атома Ag (рис. 1, а) наближення 1 навіть якісно не відтворює кутової залежності асиметрії, а наближення 2 відтворює тільки якісно. Для атома Sb (рис. 1, б) наближення 1 якісно відтворює кутову залежність $A(E, \theta)$ лише для кутів від $\sim 50^\circ$ до $\sim 120^\circ$, а наближення 2 — для всіх інших. Це означає, що для атомів з валентними s^1 - і p^3 -підоболонками поляризаційна та обмінна взаємодії визначають кутову поведінку асиметрії в різних інтервалах кутів.

Кутову поведінку асиметрії для атомів Mn (рис. 1, в) і Eu (рис. 1, г) наближення 1 відтворює якісно та, при деяких кутах, і кількісно. Розрахунок у наближенні 2 не має спільних рис з кутовою поведінкою $A(E, \theta)$, отриманою з потенціалами (3), (6), (7). Це означає, що для атомів з субвалентними d^5 - і f^7 -підоболонками вирішальною є обмінна взаємодія порівняно з поляризаційною.

Запропоновано метод опису процесу потенціального пружного розсіювання електронів атомними системами, що містять напівзаповнену підоболонку. Метод базується на наближеннях спін-поляризованому та локальної спінової густини і застосовується до атомів з напівзаповненими валентними та субвалентними підоболонками. Розраховані параметри асиметрії показують важливу роль спінової структури такого атома, а внески від поляризаційної та обмінної взаємодій є порівняними за величиною. Ефекти поглинання дуже істотні,

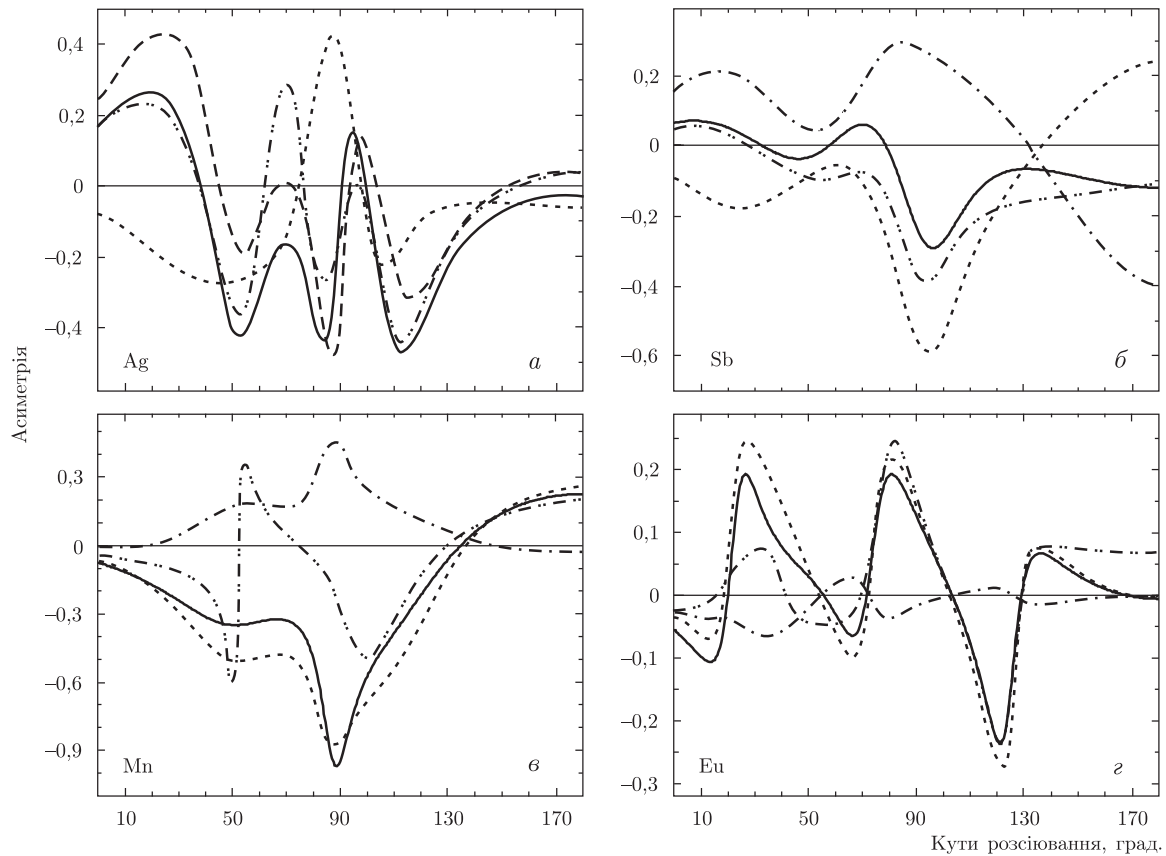


Рис. 1. Параметр асиметрії $A(E, \theta)$ для атомів Ag (а), Sb (б) та Mn (в), Eu (г) при енергії зіткнень 10 еВ. Спін-поляризоване наближення — обмінна (3), поляризаційна (6), (7) взаємодії: з потенціалом поглинання (8) — штрихова лінія з двома крапками; без поглинання — суцільна лінія. Без поглинання: наближення 1 — штрихова лінія; наближення 2 — штрихова з крапкою

особливо для атомів з малою поляризованістю та субвалентною напівзаповненою підоболонкою. Для практичних застосувань важливими мають стати розрахунки характеристик розсіювання електронів атомами в широкій області енергій.

1. *Слэтер Дж.* Методы самосогласованного поля для молекул и твердых тел. – Москва: Мир, 1978. – 662 с.
2. *Теория неоднородного электронного газа.* – Москва: Мир, 1987. – 400 с.
3. *Kelemen V., Remeta E., Sabad E.* Scattering of electrons by Ca, Sr, Ba and Yb atoms in the 0–200 eV energy region in the optical potential model // J. Phys. B. – 1995. – **28**. – P. 1527–1546.
4. *Von Barth U., Hedin L.* A local exchange-correlation potential for the spin polarized case // J. Phys. C. – 1972. – **5**. – P. 1629–1642.
5. *Gunnarsson O., Lundqvist B.I.* Exchange and correlation in atoms, molecules, and solids by the spin-density-functional formalism // Phys. Rev. B. – 1976. – **13**. – P. 4274–4298.
6. *Rajagopal A.K., Callaway J.* Inhomogeneous electron gas // Ibid. – 1973. – **7**. – P. 1912. – 1919.
7. *Perdew J.P., Zunger A.* Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems // Phys. Rev. A. – 1981. – **23**. – P. 5048–5079.
8. *O'Connell J.K., Lane N.F.* Nonadjustable exchange-correlation model for electron scattering from closed-shell atoms and molecules // Ibid. – 1983. – **27**. – P. 1893–1903.
9. *Padial N.T., Norcross D.W.* Parameter-free model of the correlation-polarization potential for electron-molecule collisions // Ibid. – 1984. – **29**. – P. 1742–1748.

10. *McCarthy I., Noble C., Phillips B., Turnbull A.* Optical model for electron scattering from inert gases // *Ibid.* – 1977. – **15.** – P. 2173–2185.
11. *Kelemen V. I., Dovhanych M. M., Remeta E. Yu.* Differential cross sections for elastic electron scattering by ytterbium atoms in the energy range 2–2000 eV: II. Complex optical potential approximation // *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* – 2008. – **41.** – 125202 (9 p.).
12. *Staszewska G., Schwenke D. W., Truhlar D. G.* Investigation of the shape of the imaginary part of the optical-model potential for electron scattering by rare gases // *Phys. Rev. A.* – 1984. – **29.** – P. 3078–3091.
13. *Vosko S. H., Wilk L., Nusair M.* Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis // *Can. J. Phys.* – 1980. – **58.** – P. 1200–1211.
14. *Ceperly D. M., Alder B. J.* Ground state of the electron gas by a stochastic method // *Phys. Rev. Lett.* – 1980. – **45.** – P. 566–569.
15. *Painter G. S.* Improved correlation corrections to the local-spin-density approximation // *Phys. Rev. B.* – 1981. – **24.** – P. 4264–4270.

Інститут електронної фізики НАН України, Ужгород

Надійшло до редакції 25.05.2009

E. Yu. Remeta, V. I. Kelemen

Asymmetry of elastic electron scattering by atoms with half-filled subshells

A model based on the spin-polarized and local spin density approximations has been suggested to describe the process of potential elastic electron scattering by atomic systems having one half-filled subshell. This method is applied to the electron scattering by Ag, Sb, Mn, Eu atoms. The angular dependences of asymmetry functions with the inclusion of exchange, polarization, and absorption effects have been calculated at the 10-eV collision energy.