

- [2] Полтавцев Ю.Г., Захаров В.П., Чугаев В.Н. // Кристаллография. 1971. Т. 16. В. 2. С. 415-419.
- [3] Палатник Л.С., Гусева М.Б., Бабаев В.Г., Савченко Н.Ф., Фалько И.И. // ЖЭТФ. 1984. Т. 87. В. 3. С. 914-917.
- [4] Осадин Б.А., Шаповалов Г.И. // ФиХОМ. 1978. № 5. С. 43-52.
- [5] Гусева М.Б., Бабаев В.Г., Никифорова Н.Ф. // Поверхность. 1984. № 2. С. 61-70.
- [6] Федосеев Д.В., Новиков Н.В., Вишневская А.С., Теремецкая И.Г. Алмаз. Киев: Наукова думка, 1981. 78 с.
- [7] Анисимов С.И., Сухруков В.В., Тетельбаум Д.И., Зорин Е.И. // Письма в ЖТФ. 1981. Т. 7. В. 2. С. 115-117.
- [8] Матюшенко Н.И., Стрельницкий В.Е., Гусев В.А. // Письма в ЖЭТФ. 1979. Т. 30. В. 4. С. 218-221.

Институт электроники
АН БССР, Минск

Поступило в Редакцию
28 марта 1989 г.

Письма в ЖТФ, том 15, вып. 12
01; 02

26 июня 1989 г.

ОТРИЦАТЕЛЬНЫЕ ИОНЫ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Г.Ф. Грибакин, Б.В. Гульцев,
В.К. Иванов, М.Ю. Кучиев

1. До последнего времени считалось [1], что среди всех атомов с полностью заполненными подоболочками только один - $Pd4d^{10}$ образует отрицательный ион, присоединяя дополнительный электрон в незаполненную подоболочку ($Pd^{-} 4d^{10} 5s$). Однако недавно в эксперименте [2], выполненном методами лазерной фотоэлектронной спектроскопии, и в расчете [3], использовавшем многоконфигурационное приближение Хартри-Фока, было обнаружено, что существует устойчивое связанное состояние отрицательного иона $Ca^{-} 4s^2 4p$ с энергией сродства: $E_a^{[2]}(Ca) = 43 \pm 7$ мэВ, $E_a^{[3]}(Ca) = 45$ мэВ.

В настоящей работе проведен расчет, показывающий, что не только атом $Ca 4s^2$, но и более тяжелые атомы щелочноземельных металлов $Sr 5s^2$ и $Ba 6s^2$ образуют отрицательные ионы с конфигурацией $ns^2 np$. Образование устойчивых отрицательных ионов Ca^{-} , Sr^{-} и Ba^{-} происходит благодаря сильному поляризованному потенциалу притяжения, действующему между медленным

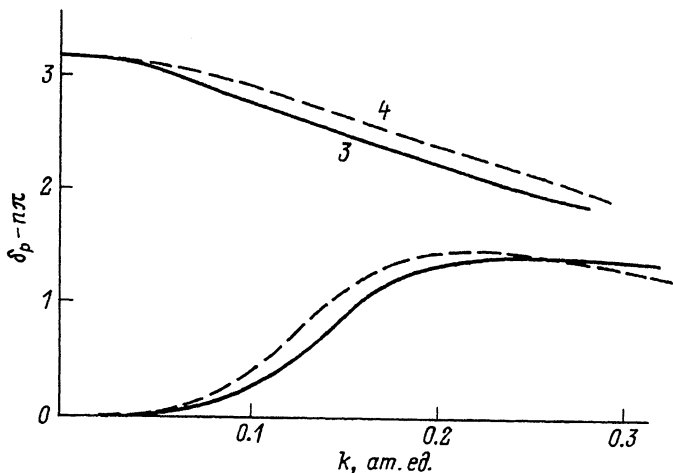


Рис. 1. р-фазы рассеяния электрона на атомах Ca и Sr: 1(2) – в приближении Хартри-Фока для Ca, $n=2$ (для Sr, $n=3$); 3(4) – с учетом поляризаационного потенциала для Ca (для Sr); k – импульс электрона.

р-электроном и атомом. Для энергии связи р-электрона в ионах $\text{Ca}^- 4s^2 4p$, $\text{Sr}^- 5s^2 5p$ и $\text{Ba}^- 6s^2 6p$ получены значения 63 мэВ, 167 мэВ и 190 мэВ соответственно. Для расчетов использован метод уравнения Дайсона, который, как впервые показано в [4], является удобным и надежным инструментом в задаче об отрицательном ионе.

2. Волновая функция $\psi_0(\vec{r})$, описывающая движение наружного слабосвязанного электрона в отрицательном ионе, и энергия этого электрона \mathcal{E}_0 удовлетворяют уравнению

$$\mathcal{E}_0 \psi_0(\vec{r}) = H^{(0)} \psi_0(\vec{r}) + \int \sum_{\vec{r}'} \mathcal{E}_0(\vec{r}, \vec{r}') \psi_0(\vec{r}') d\vec{r}'; \quad (1)$$

где $H^{(0)}$ – хартри-фовский гамильтониан нейтрального атома, $\sum_{\vec{r}'} \mathcal{E}_0(\vec{r}, \vec{r}')$ – динамический, зависящий от энергии поляризаационный потенциал, описывающий корреляционное взаимодействие добавочного электрона с атомом. С точки зрения теории многих тел, $\sum_{\vec{r}'} \mathcal{E}_0(\vec{r}, \vec{r}')$ – это собственно-энергетическая часть одноэлектронной функции Грина атома.

В задаче об образовании отрицательного иона поляризаационный потенциал $\sum_{\vec{r}'} \mathcal{E}_0(\vec{r}, \vec{r}')$ велик. Он играет решающую роль при связывании добавочного электрона с атомом, т.к. в нулевом приближении Хартри-Фока связанное состояние отрицательного иона отсутствует. Это иллюстрирует рис. 1. Вычисленные в приближении Хартри-Фока фазы рассеяния р-электрона на атомах Ca и Sr стремятся при низких энергиях к 2π и 3π соответственно. Согласно теореме Левинсона, это означает, что хартри-фовский гамильтониан

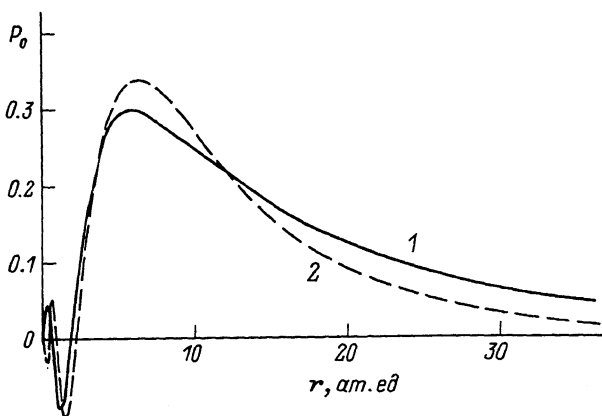


Рис. 2. Радиальные волновые функции наружного электрона в отрицательных ионах $\text{Ca}^- 4s^2 4p$ и $\text{Sr}^- 5s^2 5p$: 1 - 4p-электрон в Ca^- ; 2 - 5p-электрон в Sr^- .

атома Ca имеет два, а Sr - три связанных p-состояния, соответствующих p-подоболочкам, занятым в основных состояниях атомов.

Основной вклад в $\sum_{\mathcal{E}}(\vec{r}, \vec{r}')$ дают диаграммы низшего второго порядка по взаимодействию наружного электрона с электронами атома:

$$\sum_{\mathcal{E}}(\vec{r}, \vec{r}') = \begin{array}{c} \vec{r}' \quad \nu_1 \quad \vec{r} \quad \vec{r}' \quad \nu_1 \\ \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \\ \nu_2 \quad \nu_3 \quad \nu_2 \quad \nu_3 \\ \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \\ \vec{r} \quad \vec{r} \end{array} + \begin{array}{c} \vec{r}' \quad \nu_4 \quad \vec{r}' \\ \text{---} \text{---} \text{---} \\ \nu_2 \quad \nu_3 \\ \text{---} \text{---} \\ \vec{r} \quad \vec{r} \end{array} + \begin{array}{c} \vec{r}' \quad \nu_4 \quad \vec{r}' \\ \text{---} \text{---} \text{---} \\ \nu_2 \quad \nu_3 \\ \text{---} \text{---} \\ \vec{r} \quad \vec{r} \end{array} + \begin{array}{c} \vec{r}' \quad \nu_4 \quad \vec{r}' \\ \text{---} \text{---} \text{---} \\ \nu_2 \quad \nu_3 \\ \text{---} \text{---} \\ \vec{r} \quad \vec{r} \end{array} \quad (2)$$

(по электронным состояниям ν_1, ν_2 и дырочным ν_3, ν_4 ведется суммирование). Значительную часть электронных корреляций внутри виртуально возбужденного атома удается учесть выбором волновых функций ν_2 возбужденных состояний атома. Ранее описанный метод был использован для расчета основных состояний отрицательных ионов $\text{He}^- 1s 2s 2p^4$ P и $\text{Pd}^- 4d^{10} 5s$ [4].

Учитывая в $\sum_{\mathcal{E}}(\vec{r}, \vec{r}')$ диаграммы (2) с монопольными, дипольными и квадрупольными возбуждениями наружной ns^2 подоболочки, мы получили для энергии связи 4p-электрона в ионе $\text{Ca}^- 4s^2 4p$ значение $|\mathcal{E}_0| = 63$ мэВ, а для 5p-электрона в $\text{Sr}^- 5s^2 5p$ - $|\mathcal{E}_0| = 167$ мэВ и $|\mathcal{E}_0| = 190$ мэВ для $\text{Ba}^- 6s^2 6p$. Радиальные волновые функции наружных p-электронов в ионах Ca^- и Sr^- показаны на рис. 2. Они могут быть использованы для вычисления сечений фотоотрыва наружных электронов от этих ионов.

Основной вклад в поляризационный потенциал дают диаграммы с дипольным $ns - np$ возбуждением наружной подоболочки щелочноземельного атома (около 70%). Существенно, что дипольная

Атом	I , эВ	$\omega_{ns, np}$, эВ	α , ат.ед.	$E_a^{[2]}$, мэВ	$E_a^{[3]}$, мэВ	$E_a^{[6]}$, мэВ	$E_a^{[7]}$, мэВ	$E_a^{[8]}$, мэВ	$ \epsilon_0 $, мэВ	Отр. ион
Be $2s^2$	9.32	5.28	38	-	-	-	-	-	-	-
Mg $3s^2$	7.65	4.35	72	-	-	-	-	-	-	-
Ca $4s^2$	6.11	2.93	170	43±7	45	56.6	62	131	63	Ca ⁻ $4s^2 4p$
Sr $5s^2$	5.69	2.69	190	-	-	93	106	160	167	Sr ⁻ $5s^2 5p$
Ba $6s^2$	5.21	2.24	270	-	-	192	148	199	190	Ba ⁻ $6s^2 6p$

П р и м е ч а н и е. Значения потенциала ионизации I , энергии первого дипольного возбуждения $\omega_{ns, np}$ и дипольной поляризуемости α взяты из [5].

поляризуемость α тяжелых щелочноземельных атомов и их способность образовывать отрицательные ионы велика. Это связано главным образом с малостью энергий $\omega_{ns, np}$ их первого дипольного возбуждения (см. таблицу). С этой точки зрения естественно, что стабильные отрицательные ионы обнаружены в расчете именно у тяжелых щелочноземельных атомов Ca, Sr и Ba, и, надо полагать, отсутствуют у Be и Mg. Таблица также демонстрирует, что полученное в работе значение энергии связи 4p-электрона в Ca⁻ согласуется с экспериментом [2] и расчетом [3], а также с результатами работы [6], использующей релятивистский вариант метода [4], и [7], выполненной в многоконфигурационном приближении Хартри-Фока. Отметим, что метод функционала плотности [8] дает для Ca⁻ существенно большее значение, а для ионов Sr⁻ и Ba⁻ предсказанные в нашей работе и в расчетах [6, 7, 8] значения энергий сродства качественным образом согласуются.

3. С помощью поляризационного потенциала $\sum_{\mathbf{F}} (\vec{r}, \vec{r}')$ по программе [9] были вычислены фазы рассеяния p-электрона на атомах Ca и Sr (см. рис. 1). В соответствии с теоремой Левинсона, появление дополнительного связанного p-состояния привело к увеличению на π фаз рассеяния при низкой энергии. Отсутствие резонанса в поведении p-фазы рассеяния электрона на Ca качественно согласуется с экспериментальными данными по сечению упругого рассеяния электронов на Ca [10]. Отметим, что большая роль поляризационного потенциала в задаче e + Ca рассеяния была ранее продемонстрирована в [11]. Однако роль поляризационного потенциала была, по-видимому, несколько недооценена, что привело в расчете вместо отрицательного иона к припороговому резонансу в p-волновом рассеянии.

В заключение авторы хотели бы поблагодарить проф. В.Р. Джонсона, любезно приславшего нам препринт своей работы.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Н о т о р Н., L i n e b e r g e r W.C. // J. Phys. and Chem. Ref. Data, 1985. V. 14. N 3. P. 731-750.
- [2] P e g g D.J., T h o m p s o n J.S., C o m p t o n R.N., A l t o n G.D. // Phys. Rev. Lett. 1987. V. 59. N 20. P. 2267-2270.
- [3] F r o e s e F i s c h e r C., L a g o w s k i J.B., V o s k o S.H. // Phys. Rev. Lett. 1987. V. 59. N 20. P. 2263-2266.
- [4] C h e r n y s h e v a L.V., G r i b a k i n G.F., I v a n o v V.K., K u c h i e v M.Yu. // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 1988. V. 21. P. L419-L425.
- [5] Р а д ц и г А.А., С м и р н о в Б.М. Параметры атомов и атомных ионов: Справочник. М.: Энергоатомиздат, 1986. 344 с.
- [6] J o h n s o n W.R., S a p i r s t e i n J., B l u n d e l l S.A. // J. Phys. B, 1989.
- [7] F r o e s e F i s c h e r C. // Phys. Rev. A. 1989. V. 39. P. 963-970.
- [8] V o s k o S.H., L a g o w s k i J.B., M a y e r I.L. // Phys. Rev. A. 1989. V. 39. P. 446-449.
- [9] Ч е р н ы ш е в Л.В., А м у с ь я М.Я., Д а в и д о в и ч Д., Ч е р е п к о в Н.А. Программа вычисления фаз рассеяния в упрощенном приближении случайных фаз с обменом. - Препринт 663, 1980, Л.: ФТИ. 48 с.
- [10] Ш п е н и к О.Б., Р о м а н ю к Н.И. // Письма в ЖЭТФ. 1980. Т. 32. С. 472.
- [11] А м у с ь я М.Я., С о с н и в к е р В.А., Ч е р е п к о в Н.А., Ч е р н ы ш е в а Л.В. // ЖТФ. 1985. Т. 55. № 12. С. 2304-2311.

Физико-технический
институт им. А.Ф. Иоффе
АН СССР, Ленинград

Поступило в Редакцию
18 апреля 1989 г.