

ПОТЕНЦІАЛЬНЕ РОЗСІЮВАННЯ ЕЛЕКТРОНА МОЛЕКУЛОЮ

Ш. Ш. Демеш, В. І. Келемен, Є. Ю. Ремета

Інститут електронної фізики НАН України,

вул. Університетська, 21, Ужгород, 88017, Україна

(Отримано 08 липня 2015 р.; в остаточному вигляді — 12 жовтня 2015 р.)

Опис потенціального розсіювання електрона молекулою запропоновано в межах моделі незалежних атомів методом оптичного потенціала з урахуванням скалярно-релятивістських ефектів та спин-орбітальної взаємодії. Для узгодженого опису електронного розсіювання на атомах молекули потенціали взаємодії та атомні характеристики визначають у локальному, з виключенням енергії самодії електронів, скалярно-релятивістському наближенні стаціонарної теорії функціоналу густини.

Ключові слова: модель незалежних атомів, оптичний потенціал, розсіювання, скалярно-релятивістські ефекти, спин-орбітальна взаємодія, фазові зсуви, амплітуда, переріз.

PACS number(s): 31.15.A–, 34.80.Bm

ВСТУП

Теоретичний опис потенціального розсіювання електрона молекулою як багатоатомною системою украй важливий із фундаментального та прикладного поглядів. Для виконання таких досліджень використовують просту модель незалежних атомів (МНА, або латиною IAM) [1–3] як без, так і з поправкою на міжатомне екранування (IAM-SCAR, Screening Correction Additivity Rule) для повних [4] і диференціальних [5] перерізів; методи сферичних [6] та одноцентрових [7] потенціалів. У першому, МНА, підході опис проводять через амплітуди розсіювання на атомах молекули. У другому та третьому підходах, що близькі один до одного, для опису використовують характеристики молекули, які знаходять у симетрично-адаптованому одноцентровому розкладі повної хвильової функції молекули-мішені.

Потенціальне розсіювання частинки молекулою є важливим процесом: він характеризується великими перерізами. Цікавим тут є вплив різних потенціальних складників взаємодії електрона з атомами молекули. Як і у випадку розсіювання електрона на атомі, фундаментально важливим є вивчення поведінки характеристик розсіювання у всьому діапазоні енергій зіткнень: малих (до 10 еВ), середніх та великих.

Зауважимо, що є багато атомів, які важко спостерігати саме в атомарному стані, у вигляді пари. Але такі атоми наявні в різних хімічних та твердотільних сполуках. Аналогічна ситуація — у випадку хімічно небезпечних атомів, з якими важко експериментувати. Теоретичні дані, отримані для всіх таких атомів, широко застосовують у вивченні розсіювання різних частинок молекулами.

ПЕРЕРІЗИ ТА АМПЛІТУДИ РОЗСІЮВАННЯ

Для вивчення поведінки пружних диференціальних (ДП) та інтегральних — пружного, передачі ім-

пульсу, в'язкості — перерізів потенціального розсіювання електрона на молекулах ми застосували метод оптичного потенціалу (ОП) [8–10] у МНА [1–3]. Диференціальний переріз пружного розсіювання електронів на N -атомній молекулі в межах МНА (IAM) задається виразом [1–3] (використовуємо атомні одиниці — $\hbar = e = m_e = 1$):

$$\frac{d\sigma_{\text{el}}^{\text{IAM}}}{d\Omega} = \sum_{m=1}^N \sum_{n=1}^N [f_m(\theta, k)f_n^*(\theta, k) + g_m(\theta, k)g_n^*(\theta, k)] \times \frac{\sin(sr_{nm})}{sr_{nm}}. \quad (1)$$

Інакше ДП (1) можна записати у вигляді суми сумарного ДП розсіювання на кожному з атомів (прямий доданок) — $\sum_{m=1}^N d\sigma_{\text{el},m}/d\Omega = d\sigma_{\text{el}}^{\text{Ad}}/d\Omega$, згідно з правилом сум (наближення additivity rule, Ad), та інтерференційного (непрямого) доданка:

$$\frac{d\sigma_{\text{el}}^{\text{IAM}}}{d\Omega} = \frac{d\sigma_{\text{el}}^{\text{Ad}}}{d\Omega} + \sum_{m,n \neq m}^N [f_m(\theta, k)f_n^*(\theta, k) + g_m(\theta, k)g_n^*(\theta, k)] \times \frac{\sin(sr_{nm})}{sr_{nm}}. \quad (2)$$

У виразах (1) та (2) величини θ , f_m та g_m являють собою кут розсіювання, прямі та спин-повертаючі (“spin-flip”) амплітуди розсіювання на m -му атомі молекули відповідно; $s = 2k \sin(\theta/2)$, $k = \sqrt{2E}$, де E — енергія налітаючого електрона; r_{nm} — відстань між n -м та m -м атомами в молекулі.

Для розсіювання електрона на гомоядерних, в окремому випадку на дво- та триатомних, молекулах диференціальні перерізи розсіювання в межах МНА матимуть вигляд:

$$\frac{d\sigma_{\text{el}}^{\text{IAM}}}{d\Omega} = 2 \frac{d\sigma_{\text{el},A}}{d\Omega} \left[1 + \frac{\sin(sr_{12})}{sr_{12}} \right], \quad (3)$$

$$\frac{d\sigma_{\text{el}}^{\text{IAM}}}{d\Omega} = \frac{d\sigma_{\text{el,A}}}{d\Omega} \left[3 + 2 \frac{\sin(sr_{12})}{sr_{12}} + 2 \frac{\sin(sr_{13})}{sr_{13}} + 2 \frac{\sin(sr_{23})}{sr_{23}} \right]. \quad (4)$$

Тут $d\sigma_{\text{el,A}}/d\Omega$ — ДП розсіювання на одному атомі. Бачимо, що при описі розсіювання електрона на такій молекулі в МНА поведінка та особливості ДП $d\sigma_{\text{el}}^{\text{IAM}}/d\Omega$ будуть, у цілому, визначатися саме кутовою та енергетичною залежностями й особливостями — мінімумами та максимумами — ДП $d\sigma_{\text{el,A}}/d\Omega$ розсіювання електрона на окремому атомі.

Інтегральні перерізи пружного розсіювання можна обчислити прямим інтегруванням за кутами розсіювання за ДП $d\sigma_{\text{el}}^{\text{IAM}}/d\Omega$

$$\sigma_{\text{el}}^{\text{IAM}}(E) = 2\pi \int_0^\pi d\theta \sin\theta \frac{d\sigma_{\text{el}}^{\text{IAM}}(E, \theta)}{d\theta} \quad (5)$$

або за ДП $d\sigma_{\text{el}}^{\text{Ad}}/d\Omega$

$$\sigma_{\text{el}}^{\text{Ad}}(E) = 2\pi \int_0^\pi d\theta \sin\theta \frac{d\sigma_{\text{el}}^{\text{Ad}}(E, \theta)}{d\theta}. \quad (6)$$

Зауважимо тут, що інтегральний переріз пружного розсіювання $\sigma_{\text{el}}^{\text{Ad}}(E)$ можна також визначити за оптичною теоремою [1, 3, 11]. Для МНА ця теорема збігається з наближенням “Ad” [2–5], тому з вигляду ДП (1) та (2), а також використовуючи співвідношення $\sin(sr_{nm})/sr_{nm} |_{\theta \rightarrow 0} \rightarrow 1$ та $\sin(sr_{nm})/sr_{nm} |_{r_{nm} \rightarrow 0} \rightarrow 1$, маємо для цього перерізу:

$$\sigma_{\text{el}}^{\text{Ad}}(E) = \frac{4\pi}{k} \sum_{n=1}^N \text{Im}[f_n(\theta = 0, k)] = \sum_{n=1}^N \sigma_{\text{el},n}(E). \quad (7)$$

При цьому “spin-flip” амплітуда не дає внеску: $g_n(\theta = 0, k) = 0$. Бачимо, що, виходячи з виразів для

$$f_m(\theta, E) = \frac{1}{2ik} \sum_{\ell=0}^{\infty} \{ (\ell + 1) [\exp(2i\varepsilon_\ell^+) - 1] + \ell [\exp(2i\varepsilon_\ell^-) - 1] \} P_\ell(\cos(\theta)), \quad (8)$$

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

Тут $P_\ell(\cos\theta)$ — многочлени Лежандра та $P_\ell^1(\cos\theta)$ — приєднані функції Лежандра першого роду.

Парціальні фази для початкових значень орбітального моменту налітаючого електрона, $\ell < \ell_{\text{min}}$, отримують при розв’язку фазових рівнянь відповідно з ОП $V_{\text{opt}}^\pm(r, E) = V^\pm(r, E)$ або $V_{\text{opt}}^\pm(r, E) = V^\pm(r, E) + iV_{\text{A}}^\pm(r, E)$ (V_{A} потенціал поглинання) (див. [8, 12, 13] та

перерізів (3) та (4), оптична теорема (7) дає для інтегральних перерізів такі вирази: $\sigma_{\text{el}}^{\text{Ad}}(E) = 2\sigma_{\text{el,A}}$ та $\sigma_{\text{el}}^{\text{IAM}}(E) = 3\sigma_{\text{el,A}}$ відповідно. Аналогічно в наближеннях “Ad” чи “IAM” можна визначити перерізи передачі імпульсу $\sigma_{\text{mom}}^{\text{Ad}}(E)$, $\sigma_{\text{mom}}^{\text{IAM}}(E)$ та в’язкості $\sigma_{\text{vis}}^{\text{Ad}}(E)$, $\sigma_{\text{vis}}^{\text{IAM}}(E)$ з відповідними ДП та ваговими функціями $(1 - \cos\theta)$ та $\sin^2\theta$.

Підхід МНА справедливий за умов $k(r_{nm})_{\text{min}} \gg 1$ та $(r_{nm})_{\text{min}} \gg (a)_{\text{max}}$, де $(r_{nm})_{\text{min}}$ — мінімальна відстань між атомами, $(a)_{\text{max}}$ — максимальний радіус взаємодії частинки з кожним атомом [1]. Наприклад, для $(r_{nm})_{\text{min}} = 4a_0$, що відповідає міжатомній відстані $\sim 2.1\text{\AA}$ та $k = 1$ а.о., (енергія налітаючого електрона ~ 14 еВ) маємо $k(r_{nm})_{\text{min}} > 1$. Тут $1a_0 = 5.2918 \cdot 10^{-11}$ м — атомна одиниця довжини, борівський радіус. Ми вважаємо, що хороший опис розсіювання електрона на атомах молекули дасть змогу також добре описати його розсіювання на молекулі в МНА. Зазначимо, це буде справедливо навіть у випадках, коли виконуватиметься проста нерівність $k(r_{nm})_{\text{min}} > 1$. Відмітимо, що наближення IAM-SCAR [4, 5] запропоновано саме для того, щоб використовувати підхід МНА при малих, менше від 10 еВ, та при середніх енергіях зіткнень.

Амплітуди розсіювання електрона на атомі можна знайти за дійсними $\delta_\ell^\pm(E) = \varepsilon_\ell^\pm(E)$ (для дійсного ОП взаємодії) [8] або комплексними $\delta_\ell^\pm(E) = \varepsilon_\ell^\pm(E) + i\xi_\ell^\pm(E)$ (для комплексного ОП, з урахуванням ефектів поглинання, див. нижче) парціальними фазовими зсувами [13]. Формули для амплітуд розсіювання, що знаходимо через дійсні парціальні фазові зсуви $\delta_\ell^\pm(E) = \varepsilon_\ell^\pm(E)$, мають вигляд

посилання там). Асимптотичні значення, для $\ell_{\text{max}} > \ell > \ell_{\text{min}}$, фазових зсувів розраховуємо за виразом [11]

$$\tan \delta_\ell^{\text{as}} = \pi \alpha_d(0) k^2 / [(2\ell + 3)(2\ell + 1)(2\ell - 1)]. \quad (10)$$

Тут $\alpha_d(0)$ — дипольна статична поляризованість атома молекули.

Важливо зауважити, що наявність опублікованих

даних із розрахованих парціальних фазових зсувів розсіювання частинок на різних атомах дає змогу широко їх використовувати для розрахунків в МНА характеристик розсіювання різними молекулами, що складаються з цих атомів.

ПОТЕНЦІАЛИ ВЗАЄМОДІЇ

Дійсна частина ОП незалежна від підгінних або емпіричних параметрів [8]

$$V^{\pm}(r, E) = V_S(r) + V_e(r, E) + V_P(r) + V_R(r, E) + V_{so}^{\pm}(r, E). \quad (11)$$

Тут знаки “ \pm ” у потенціалі спин-орбітальної взаємодії відповідають повному кутовому моменту налітаючого електрона $j = \ell \pm 1/2$. Потенціальні складники ОП — $V_S, V_e, V_P, V_R, V_{so}^{\pm}$ — це такі потенціали: статичний; обмінний; поляризаційний; скалярно-релятивістський; спин-орбітальної взаємодії. Вони в цілому визначаються повною та спіновими електронними густинами атомів молекули. Електронні густини можна розрахувати в наближеннях різних теорій: Томаса–Фермі, Гартрі–Фока, теорії функціонала густини (ТФГ). Також для цих величин використовують аналітичні вирази з параметрами, що дуже зручно в систематичних розрахунках (див. [14]). Наприклад, величини параметрів для електронних густин та статичного потенціалу, що були розраховані у скалярно-релятивістському локальному наближенні ТФГ [15] для атома Р, наведено в роботі [8]. Вони використані там для знаходження ОП (11) у RSEP LA-наближенні. Зауважимо, що в підходах [6] та [7] потенціальні складники ОП визначаються електронною густиною всієї молекули.

Статичний потенціал визначається кулонівськими потенціалами взаємодії з ядром (заряду Z) та електронами (з електронною густиною $\rho(\mathbf{r})$) атома-мішені [15].

$$V_S(r) = -\frac{Z}{r} + \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (12)$$

Електронну густину ми розрахували чисельно та самоузгоджено в межах скалярно-релятивістського та локального наближень ТФГ з виключенням енергії самодії електронів (“self-interaction correction”) [15]. Поправку на виключення енергії прямої кулонівської та обмінної-кореляційної самодії електронів у [16] пророблено для відповідних функціоналів у локальному наближенні (див. [15] та посилання там). Для даної підоболонки енергія дії електрона на себе віднімається від відповідного функціонала. Отримані рівняння Кона–Шема містять для кожної підоболонки ефективні потенціали, у яких виключено потенціал дії електрона на себе.

Потенціал спин-орбітальної взаємодії $V_{so}^{\pm}(r, E)$ використовуємо у вигляді [17]

$$V_{so}^{\pm}(r, E) = \zeta^{\pm}(j, \ell) \frac{\chi}{r} \frac{dV_S}{dr}, \quad (13)$$

$$\chi = \alpha^2 / [2 + \alpha^2(E - V_S)].$$

Тут $\zeta^+(j, \ell) = \ell/2$ для $j = \ell + 1/2$ і $\zeta^-(j, \ell) = -(\ell+1)/2$ для $j = \ell + 1/2$, α — стала тонкої структури. Скалярна частина $V_R(r, E)$ релятивістського потенціалу має вигляд (див. [18, 19])

$$V_R(r, E) = -\frac{\alpha^2}{2} V_S^2 + \frac{\chi}{4} \frac{d^2 V_S}{dr^2} + \frac{3\chi^2}{8} \left(\frac{dV_S}{dr} \right)^2. \quad (14)$$

Потенціал обмінної взаємодії ми використовуємо у наближенні вільного неоднорідного електронного газу (див. [15])

$$V_e(r, E) = -\frac{k_F(r)}{\pi} \left(1 + \frac{1 - \kappa^2}{2\kappa} \ln \left| \frac{1 + \kappa}{1 - \kappa} \right| \right), \quad (15)$$

де $k_F(r) = [3\pi^2 \rho(r)]^{1/3}$, $\kappa(r, E) = k_s(r, E)/k_F(r, E)$, $[k_s(r, E)]^2 = k^2 + V(r, k^2/2)$, $k^2 = 2E$. Для потенціальної функції $V(r, k^2/2)$ використано модельний вид $V(r, k^2/2) = [k_F(r)]^2 + 2I/[1 + (kr)^2/2]$, де I — перший потенціал йонізації атома-мішені. У $V_e(r, E)$ локальному спин-неполяризованому (інакше просто локальному) наближенні обмінний потенціал може бути нерелятивістським $V_e^N(r, E)$ або, для важких атомів, із релятивістськими поправками $V_e^R(r, E)$ [12].

Для знаходження поляризаційного потенціалу використовують локальні спин-неполяризоване (локальне) або спин-поляризоване (локальне спінове) (див. [9, 13]) наближення неоднорідного електронного газу. Так, для локального поляризаційного потенціалу на малих (SR) відстанях V_P^{SR} від атома молекули, тобто у внутрішній області, використовуємо безпараметричний вираз для потенціалу кореляційно-поляризаційної взаємодії електронів (див. [8]). У наближенні локальної густини (LDA) ТФГ ця взаємодія описується кореляційним функціоналом [20]

$$E_c^{LDA}(\rho) = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \cdot \varepsilon_c[\rho(\mathbf{r})]. \quad (16)$$

Тут $\varepsilon_c[\rho(r)] = \varepsilon_c[r_s(r)]$ густина кореляційної енергії, радіус Вігнера–Зайтца $r_s(r) = \{3/[4\pi\rho(r)]\}^{1/3}$. Звідси отримуємо поляризаційні потенціали двох типів у вигляді [21, 22]

$$V_P^{SR}(r) = \varepsilon_c(r_s, \zeta), \quad V_P^{SR}(r) = \varepsilon_c(r_s) - \frac{r_s}{3} \frac{d\varepsilon_c}{dr_s}. \quad (17)$$

Для розрахунків фазових зсувів ми використовуємо другий потенціал [22].

На великих (LR) асимптотичних відстанях поляризаційний потенціал має вигляд $V_P^{LR}(r) = -\alpha_d(0)/2r^4$. Потенціали $V_P^{SR}(r)$ та $V_P^{LR}(r)$ перетинаються в певній точці r_c . Для розрахунку поляризованостей атомів використовуємо локальне наближення часозалежної ТФГ.

Ефекти поглинання при пружному зіткненні електрона з атомом вивчають у методі комплексного оптичного потенціалу $V_{opt}^{\pm}(r, E) = V^{\pm}(r, E) + iV_A(r, E)$.

Вони впливають на характеристики розсіювання, починаючи з енергій зіткнень $E > \Delta$, де Δ — енергія 1-го непружного порога n -го атома. Для атома фосфору їх треба враховувати, наприклад, з енергії $\Delta = 6.9667$ eV [23], яка є середньою енергією терма 4P конфігурації $3p^24s$. Цей терм дипольно збуджується з основного стану $3p^3\ ^4S$ атома фосфору (енергія йонізації якого становить 10.4868 eV [23]). Ефекти поглинання враховують за допомогою неемпіричних $V_A(r, E) = Vaf(r, E)$ (типу Сташевської [24]) або емпіричних $V_A(r, E) = VaMc(r, E)$ (типу МакКарті [25]) потенціалів поглинання (також див. [12]).

Неемпіричний потенціал поглинання [24] у моделі квазівільного електронного розсіювання має вигляд:

$$Vaf(r, E) = -\nu_{loc}(r, E) \cdot \rho(r) \cdot \bar{\sigma}_b(r, E)/2. \quad (18)$$

Тут використано локальну швидкість налітаючого електрона $\nu_{loc} = [2T_{loc}]^{1/2}$ з його локальною кінетичною енергією $T_{loc}(r, E) = E - V_S(r) - V_e(r, E) - V_p(r)$. Для знаходження усередненого перерізу бінарних зіткнень $\bar{\sigma}_b(r, E)$ застосовують наближення, що залежать від вибору виразів для певних функцій $\alpha(r, E)$ та $\beta(r, E)$ (див. [24]). Наприклад, у 2-й версії потенціалу Сташевської (18), $Vaf2(r, E)$, їх вибирають у вигляді: $\alpha(r, E) = k_F^2 + \Delta - 2(V_S + V_e)$, $\beta(r, E) = \alpha(r, E)$.

Емпіричний потенціал поглинання [25] має вираз

$$VaMc(r, E) = -W(E) \cdot r^2 \rho_H(r) / [T_{loc}(r, E)]^2, \quad (19)$$

де $\rho_H(r)$ — густина найвищої (наприклад, валентної) заповненої електронної підоболонки. Енергетичну залежність $W(E)$ емпіричного параметра знаходять, використовуючи експериментальні перерізи збудження та йонізації. Також можна взяти перерізи поглинання, отримані за потенціалом (18).

У підходах сферичних [6] та одноцентрових [7] потенціалів ефекти поглинання враховують послідовніше, як поглинання всієї молекули. Воно визначається типами збуджень її спектра — електронним, коливним, обертальним.

Таким чином, характеристики розсіювання можуть бути розраховані в різних наближеннях — як без, так і з урахуванням ефектів поглинання. Наприклад, у спіно-неполяризованому; у спіно-поляризованому; у повністю релятивістському — з $V_e^R(r, E)$, $V_R(r, E)$ та $V_{so}^\pm(r, E)$; у напіврелятивістському або, інакше, у частково релятивістському — тільки з $V_{so}^\pm(r, E)$, для впливу векторних ефектів [13], або тільки з $V_R(r, E)$.

У цілому можна сказати, що врахування поглинання приведе до деякого зменшення величин пружних перерізів — диференціального, інтегрального, передачі імпульсу та в'язкості.

РЕЗУЛЬТАТИ РОЗРАХУНКІВ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Розсіювання електрона на молекулах ми дослідили в наближенні дійсного ОП (11) (RSEP LA-наближення). Цей ОП, знайдений у наближенні локальної спінової густини ТФГ, раніше застосовано для

опису потенціального розсіювання електрона на атомі P [8]. З амплітудами (8), (9) $e + P$ розсіювання, розрахованими з цим ОП, ми розглянули розсіювання електрона молекулами P_n ($n = 2, 3$) фосфору (див. також попередні повідомлення [9,10]). Укажемо тут, що в роботі [26] для розрахунку перерізів пружного розсіювання електрона на молекулах X_2 та XH_3 ($X = N, P, As, Sb$) при енергіях зіткнень 10, 15, 20, 25 та 30 eV було використано багатоканальний метод Швінгера з псевдопотенціалами у стат-обмінному наближенні. У цьому наближенні електрон взаємодіє з усією молекулою, як і у методах праць [6,7], але завдяки тільки статичному та обмінному потенціалам.

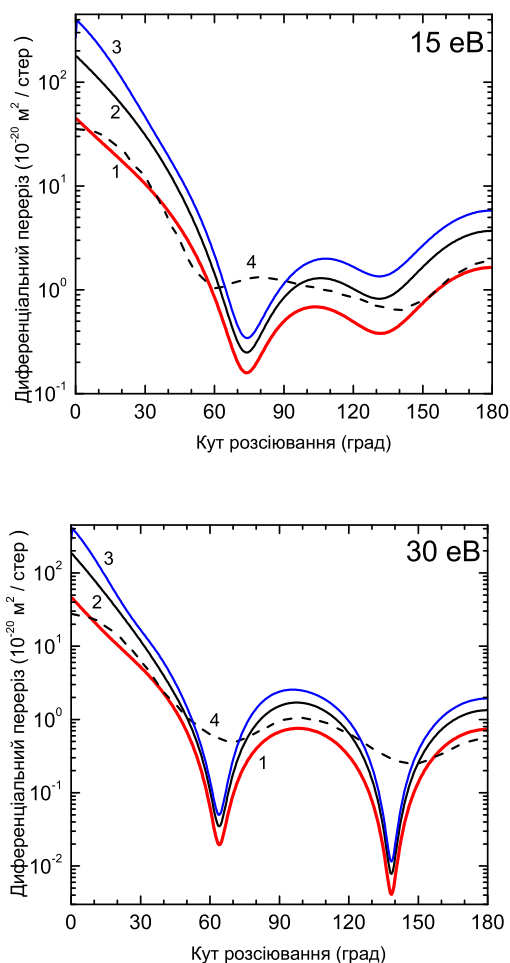


Рис. 1. Кутова залежність диференціальних перерізів $\sigma_{el}^{IAM}/d\Omega$ пружного розсіювання електронів на атомі та молекулах фосфору при 15 та 30 eV. Теорія RSEP-LA: $e + P$ [8] (крива 1); $e + P_2$ (крива 2); $e + P_3$ (крива 3). Багатоканальний метод Швінгера у стат-обмінному наближенні $e + P_2$ [26] (крива 4).

Структурні характеристики молекул P_2 та P_3 розраховані теоретичними методами комп'ютерної програми GAMESS [27]. Для визначення початкової матриці електронної густини в усіх випадках були виконані самоузгоджені ітераційні розрахунки методом необмеженого Гартрі-Фока. Для врахування кореляційної взаємодії електронів подальші обчислення проведені методом зв'язаного кластера з одиночним і

подвійним збудженням. При цьому було застосовано розширений гауссовий базисний набір “потрійне- ζ ” з поляризаційними та кореляційними поправками.

Рівноважна структура молекул P_2 та P_3 отримана в результаті геометричної оптимізації за алгоритмом квадратичного наближення. Одержані рівноважні відстані між атомами такі: для молекули P_2 — $r_{12} = 3.610a_0$ (порівняй з $r_{12} = 3.579a_0$ [13] та $r_{12} = 3.578a_0$ (для ізотопа $^{31}P_2$) [28]); для молекули P_3 — $r_{12} = 3.7403a_0$, $r_{13} = 3.7148a_0$, $r_{23} = 7.4552a_0$. Зауважимо, що в роботі [26] не наведено даних про міжатомну відстань у молекулі P_2 .

На рис. 1 зображені ДП пружного розсіювання електрона на атомі [8] та ДП $d\sigma_{el}^{IAM}/d\Omega$ на вказаних молекулах фосфору для двох значень енергій 15 та 30 еВ [10], розраховані у RSEP LA-наближенні. Ці перерізи ми порівнюємо з результатами розрахунків у [26]. Бачимо, що отримані ДП розсіювання на молекулах фосфору, згідно з виразами (3), (4), дуже подібні до перерізів розсіювання на атомі — з певними коефіцієнтами пропорційності. За енергії 10 еВ ДП [26] в інтервалі кутів $[60^\circ, 140^\circ]$ характеризується майже сталою величиною, рівною приблизно $1.4 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2/\text{стер}$.

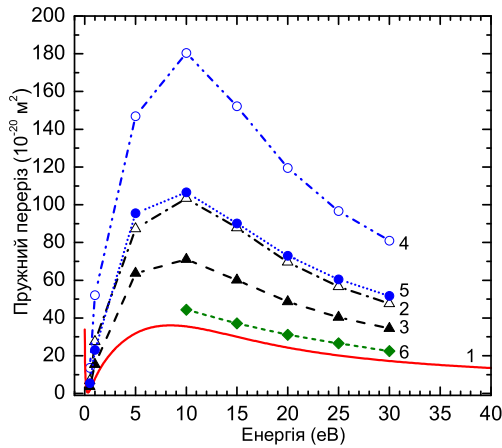


Рис. 2. Енергетична залежність інтегральних перерізів $\sigma_{el}^{IAM}(E)$ та $\sigma_{el}^{Ad}(E)$ пружного розсіювання електронів на атомі та молекулах фосфору. Теорія RSEP-LA: $e + P$ [8] (крива 1); $e + P_2$ (IAM-наближення — крива 2, Ad-наближення — крива 3); $e + P_3$ (IAM-наближення — крива 4, Ad-наближення — крива 5). Багатоканальний метод Швінгера у стат-обмінному наближенні $e + P_2$ [26] (крива 6).

За малих ($< 60^\circ$) та великих ($> 150^\circ$) кутів ДП в [26] при всіх енергіях зіткнення близькі до наших результатів з ДП розсіювання на атомі P. Зі зростанням енергії налітаючого електрона кутова поведінка ДП [26] стає більш структурованою — вони містять два згладжені мінімуми, величина ДП у яких значно перевищує наші значення, та один максимум. Ці особливості досягають своєї найбільшої виразності за 30 еВ, коли при середніх кутах ($75^\circ < \theta < 130^\circ$) дані з [26] перебувають між нашими ДП для розсіювання на атомі P та молекулах P_2 . На нашу думку, занижені величини теоретичних перерізів у [26], отримані там у стат-обмінному наближенні, — це наслідок відсутнос-

ті в розрахунках поляризаційної взаємодії електрона з молекулою.

Що стосується кутової поведінки розрахованих ДП $d\sigma_{el}^{Ad}/d\Omega$, то можна сказати таке. Для $e + P_2$ -розсіювання при енергії 15 еВ та початкових кутах від 0° до 45° є найбільша відмінність між перерізами — ДП $d\sigma_{el}^{Ad}/d\Omega$ за величиною, менше від ДП $d\sigma_{el}^{IAM}/d\Omega$. Ця різниця зменшується зі збільшенням величини кута. Починаючи з кутів $\sim 45^\circ$ до $\sim 108^\circ$, ДП $d\sigma_{el}^{Ad}/d\Omega$ поступово стає більшим від ДП $d\sigma_{el}^{IAM}/d\Omega$, а потім знову меншим від нього до кута 180° . Для $e + P_3$ -розсіювання при цій енергії поведінка ДП аналогічна $e + P_2$ -розсіюванню, але починаючи з меншого кута $\sim 42^\circ$. При збільшенні енергії зіткнення до 30 еВ для $e + P_2$ -розсіювання найбільше перевищення ДП $d\sigma_{el}^{IAM}/d\Omega$ над $d\sigma_{el}^{Ad}/d\Omega$ є при початкових кутах від 0° до $\sim 32^\circ$. У випадку $e + P_3$ -розсіювання інтервал малих кутів, при яких $d\sigma_{el}^{IAM}/d\Omega > d\sigma_{el}^{Ad}/d\Omega$ для 30 еВ, охоплює вже менший діапазон — від 0° до $\sim 29^\circ$. Зі збільшенням кутів ці два ДП, що відповідають $e + P_2$ -та $e + P_3$ -розсіюванню майже збігаються до кута 180° .

На рис. 2 показана енергетична поведінка розрахованих інтегральних перерізів пружного розсіювання електрона на атомі [8] та на вказаних молекулах фосфору $\sigma_{el}^{IAM}(E)$ та $\sigma_{el}^{Ad}(E)$ [10]. Як бачимо, якісна поведінка цих перерізів подібна. Сильно занижене значення ДП у [26] (на порядок величини при малих кутах та у декілька разів при великих кутах) приводить до того, що інтегральний переріз з цієї роботи досить малий. За величиною він дещо перевищує розрахований переріз розсіювання електрона на атомі фосфору. Зауважимо, що інтегральні перерізи $e + P$ -розсіювання, розраховані інтегруванням ДП за кутами та за оптичною теоремою, збігаються. Бачимо, що переріз $\sigma_{el}^{IAM}(E)$ значно перевищує $\sigma_{el}^{Ad}(E)$, особливо в максимумі при 10 еВ. Тобто роль інтерференційного (непрямого) доданка (у виразах (3) та (4) це доданки, що містять множники $\sin(sr_{nm})/sr_{nm}$) досить велика. У праці [2] чисельно показано, що зі зростанням енергії зіткнення (там розглядаються енергії, починаючи з 100 еВ) для перерізів передачі імпульсу справедливою стає рівність $\sigma_{mom}^{IAM}(E) \approx \sigma_{mom}^{Ad}(E)$. Тобто вне-

сок у ДП від суми амплітуд $\sum_{m,n \neq m}^N [f_m(\theta, k) f_n^*(\theta, k) +$

$g_m(\theta, k) g_n^*(\theta, k)] \frac{\sin(sr_{nm})}{sr_{nm}}$ розсіювання на різних атомах у виразі (2) (або, у випадку однакових атомів, від доданків, що містять множники $\sin(sr_{nm})/sr_{nm}$ у виразах (3) та (4)) є малим та спадає зі зростанням енергії. Зближення перерізів $\sigma_{el}^{Ad}(E)$ та $\sigma_{el}^{IAM}(E)$ зі зростанням енергій також видно з рис. 2.

ВИСНОВКИ

У цілому можна вважати, що запропонований опис потенціального розсіювання електрона молекулою в межах моделі незалежних атомів (IAM) з використанням методу безпараметричного дійсного оптично-

го потенціалу може бути досить плідним. Можливим також є введення неемпіричного або емпіричного наближення для врахування ефектів поглинання на кожному з атомів.

У цій моделі проаналізовано диференціальні та інтегральні перерізи для розсіювання електрона на гомоядерних, дво- та триатомних молекулах. Особливості розсіювання електрона на таких молекулах визначаються в цілому особливостями поведінки перерізів розсіювання на їх окремому атомі.

Важливим залишається питання про відповідність

розрахованих у моделі незалежних атомів та в наближенні “additivity rule” (Ad) характеристик розсіювання наявним експериментальним даним. Це також стосується розрахунків як без, так і з урахуванням поправок на міжатомне екранування (IAM-SCAR) у молекулі та такого послідовного опису, у якому прямо використовують молекулярні характеристики мішені.

Один із авторів, Ш. Ш. Демеш, щиро вдячний Вішеградському Фонду за часткову фінансову підтримку наукової роботи за договором No. 51501167.

-
- [1] P. Мотт, Г. Мессі, *Теорія атомних столкновень* (Мир, Москва, 1969).
- [2] D. Raj, Phys. Lett. A **160**, 571 (1991).
- [3] P. Mozejko, B. Żywicka-Mozejko, Cz. Szmytkowski, Nucl. Instr. Meth. B **196**, 245 (2002).
- [4] F. Blanco, G. García, Phys. Lett. A **317**, 458 (2003).
- [5] F. Blanco, G. García, Phys. Lett. A **330**, 230 (2004).
- [6] A. Jain, K.L. Baluja, Phys. Rev. A **45**, 202 (1992).
- [7] F. A. Gianturco, J. A. Rodriguez-Ruiz, N. Sanna, Phys. Rev. A **52**, 1257 (1995).
- [8] V. I. Kelemen, M. M. Dovhanych, E. Yu. Remeta, Ukr. J. Phys. **59**, 569 (2014).
- [9] Sh. Demesh, E. Remeta, V. Kelemen, *Contributed papers of the 6th Conference on Elementary Processes in Atomic Systems (CEPAS)* (Bratislava, 2014), p. 65–66.
- [10] Sh. Sh. Demesh, V. I. Kelemen, E. Yu. Remeta, J. Phys.: Conf. Ser. **635**, 072020 (2015).
- [11] Ф. Дж. Бэрк, *Потенциальное рассеяние в атомной физике* (Атомиздат, Москва, 1980).
- [12] V. I. Kelemen, E. Yu. Remeta, J. Phys. B **45**, 185202 (2012).
- [13] E. Yu. Remeta, V. I. Kelemen, J. Phys. B **43**, 045202 (2010).
- [14] T. G. Strand, R. A. Bonham, J. Chem. Phys. **40**, 1686 (1964).
- [15] V. Kelemen, E. Remeta, E. Sabad, J. Phys. B **28**, 1527 (1995).
- [16] J. P. Perdew, A. Zunger, Phys. Rev. A. **23**, 5048 (1981).
- [17] R. Cowan *The Theory of Atomic Structure and Spectra* (University of California Press, Berkeley, 1981).
- [18] В. А. Фок *Начала квантовой механики* (Наука, Москва, 1976).
- [19] L. T. Sin Fai Lam, J. Phys. B **15**, 119 (1982).
- [20] A. K. Rajagopal, J. Callaway, Phys. Rev. B **7**, 1912 (1973).
- [21] J. K. O’Connell, N. F. Lane, Phys. Rev. A **27**, 1893 (1983).
- [22] N. T. Padial, D. W. Norcross, Phys. Rev. A **29**, 1742 (1984).
- [23] А. А. Радциг, Б. М. Смирнов, *Справочник по атомной и молекулярной физике* (Атомиздат, Москва, 1980).
- [24] G. Staszewska, D.W. Schwenke, D.G. Truhlar, Phys. Rev. A **29**, 3078 (1984).
- [25] I. McCarthy, C. Noble, B. Phillips, A. Turnbull, Phys. Rev. A **15**, 2173 (1977).
- [26] M. H. F. Bettega, M. A. P. Lima, L. G. Ferreira, J. Phys. B **31**, 2091 (1998).
- [27] M. W. Schmidt *et al.*, J. Comput. Chem. **14**, 1347 (1993).
- [28] K. P. Huber, G. Herzberg, *Constants of Diatomic Molecules. NIST Chemistry WebBook*, NIST Standard Reference Database Number **69** (NIST, Gaithersburg MD, 2015), <http://webbook.nist.gov>.

POTENTIAL ELECTRON SCATTERING BY THE MOLECULE

Sh. Sh. Demesh, V. I. Kelemen, E. Yu. Remeta
Institute of Electron Physics of NAS of Ukraine,
 21, Universytetska St., Uzhhorod, UA-88017, Ukraine

The relativistic optical potential approach has been applied to study the potential electron scattering process by a molecule in the independent atom model framework. The optical potential model takes into account scalar-relativistic effects and spin-orbit interactions. A detailed theoretical description of scattering cross-sections, amplitudes, phase shifts and other related characteristics has been discussed for the case of electron scattering by the phosphorous atom and two- and three-atomic phosphorous molecules at low impact energies. The corresponding connections between the mentioned characteristics along with the mathematical formalism of cross-section calculations are clearly emphasized. The interaction potentials and atomic characteristics for the consistent description of electron scattering by the atoms of the molecule are defined in the local scalar-relativistic approximation of stationary density functional theory, excluding the electrons’ self-action. The necessary molecular properties, including bond lengths, were calculated by the GAMESS quantum chemistry software. The angular behaviour of the differential and the energy behaviour of integral cross-sections were studied for the case of some molecular scattering processes and were compared with the available molecular and atomic data. The obtained molecular cross-sections are very similar to the corresponding atomic ones, i.e. the locations of minima and maxima are very close between them. There was observed a higher difference as compared with other theoretical results.