
Ш.Ш. ДЕМЕШ, В.І. КЕЛЕМЕН, Є.Ю. РЕМЕТА

Інститут електронної фізики НАН України

(Вул. Університетська 21, Ужгород 88017; e-mail: demesh.shandor@gmail.com, remetov@inbox.ru)

ПОТЕНЦІАЛЬНЕ РОЗСІЮВАННЯ

УДК 537.533.9, 537.533.74 **ЕЛЕКТРОНА МОЛЕКУЛАМИ ФОСФОРУ P_2 ТА P_3**

Теоретично вперше розглянуто потенціальне розсіювання електрона молекулами фосфору P_2 та P_3 в області енергій зіткнень 0,5–30 еВ. Дослідження проведено у рамках моделі незалежних атомів з використанням дійсного безпараметричного релятивістського оптичного потенціалу взаємодії електрона з атомами молекули. Для узгодженого опису розсіювання електрона на атомах молекул потенціали взаємодії та атомні характеристики визначено у локальному наближенні стаціонарної та нестаціонарної теорії функціонала густини. Проведене порівняння кутової поведінки диференціальних та енергетичної поведінки інтегральних перерізів розсіювання електрона на молекулах та на атомі фосфору показує їх подібність.

Ключові слова: модель незалежних атомів, оптичний потенціал, амплітуда розсіювання, парціальний фазовий зсув, диференціальний та інтегральний перерізи, оптична теорема.

1. Вступ

Теоретичний розгляд потенціального розсіювання електрона молекулою, як багатоатомною системою, значно складніший, ніж опис даного процесу на атомі. Але, такий опис є вкрай важливим з таких точок зору, як фундаментальна — дослідження взаємодії з мішенями різної форми та складної структури, так і прикладна — для різноманітних застосувань у фізиці і хімії газів, поверхні, твердого тіла та плазми. Дуже важливим завданням є вивчення точності теоретичних наближень, що використовуються при дослідженнях, для опису розсіювання молекулярними системами при малих, середніх та великих енергіях зіткнень. За відсутності експериментальних даних з характеристик розсіювання, результати розрахунків у різних наближеннях необхідно порівнювати з різними теоретичними даними.

Такий опис, насамперед, здійснюють у достатньо простій моделі незалежних атомів (МНА або

латиною IAM) [1–4]. При цьому амплітуда розсіювання електрона на молекулі зводиться до суми амплітуд розсіювання на атомах. У роботах [5, 6] було зроблено покращання МНА, завдяки введеному поправки на міжатомне екранування (Screening Correction Additivity Rule, IAM-SCAR). При цьому в [5] цю поправку було розроблено для повних, а в [6] для диференціальних перерізів. В даній роботі ми також використовуємо МНА [7–9] разом з методом оптичного потенціалу (ОП) [10] взаємодії електрона з атомами молекули, який базується на підході [11, 12].

У більш складних підходах для знаходження потенціалів взаємодії електрона з молекулярною мішенню використовують методи теорії електронного газу. Вперше використання для цього електронної густини молекули-мішені було запропоновано та застосовано для розсіювання електронів на атомах та молекулах у [11, 12]. У роботі [12] для врахування несферичності кореляційно-поляризаційного потенціалу взаємодії електрона з молекулою його було взято у вигляді двочленно-

го розкладу по поліномах Лежандра. На великих відстанях від мішені ці члени, з відповідними поляризованостями, є сферичний та несферичний потенціали (див. там посилання на стандартні методи розрахунків характеристик молекул).

Базуючись на цьому підході було розвинуто методи сферичних у [13, 14] та одноцентрових [15] молекулярних потенціалів взаємодії. Так, у [13, 14] повну хвильову функцію молекули та відповідну їй електронну густину знаходять методом Хартрі-Фока. В роботі [15] для опису використовують характеристики молекули, які знаходять у значно складній процедурі – симетрично-адаптованому одноцентровому розкладі повної багаточентрової хвильової функції електронів молекули-мішені.

Детальне дослідження характеристик розсіювання електронів, позитронів та фотонів проводиться у самому сучасному методі R -матриці [16]. У випадку розсіювання електрона на N -електронній молекулі, на малих відстанях від мішені, у внутрішній області, для врахування обмінної та кореляційної взаємодій, хвильову функцію $(N + 1)$ -електронного комплексу для заданої конфігурації міжатомних відстаней знаходять за методами зв'язаних молекулярних станів. Наприклад, використовуючи, у ролі базисних функцій, орбіталі гаусівського або слетерівського типу. Ці орбіталі центрують на ядрах та, надалі, їх об'єднують з неперервними базисними функціями.

Єдиною роботою, у якій теоретично досліджувалося $e + P_2$ розсіювання, є [17]. Там, для розрахунку у стат-обмінному наближенні перерізів пружного розсіювання електрона на молекулах X_2 та XN_3 ($X = N, P, As, Sb$) при енергіях зіткнень 10, 15, 20, 25 та 30 еВ було використано багатоканальний метод Швінгера з псевдопотенціалами. У цьому наближенні електрон взаємодіє з усією молекулою, як і у методах робіт [12–15], але завдяки тільки статичному та обмінному потенціалам. Введення псевдопотенціалу дозволяє замінити реальний потенціал, зобов'язаний сумарній дії ядра та електронів остова в кожному атомі молекули. Для валентних електронів у [17] використовують багаточастинкові методи, наприклад метод Хартрі-Фока. Більш детально цей підхід описано у короткому огляді [18] (також див. посилання там). Отримані нами результати з $e + P_2$ розсіювання ми порівнюємо з даними роботи [17].

2. Теоретичний метод

2.1. Характеристики розсіювання

Для вивчення поведінки пружних диференціальних (ДП) та інтегральних – пружного, передачі імпульсу, в'язкості – перерізів потенціального розсіювання електрона молекулами у МНА [1–4], нами застосовується метод ОП [7–9] (див. також [10]). У випадку розсіювання електронів на N -атомній молекулі в рамках МНА використовують амплітуди розсіювання [19, 20]:

$$F(\theta, E) = \sum_{m=1}^N f_m(\theta, E) \exp(is\mathbf{r}_m),$$

$$G(\theta, E) = \sum_{m=1}^N g_m(\theta, E) \exp(is\mathbf{r}_m). \quad (1)$$

Тут $\mathbf{s} = \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f = k(\mathbf{n}_i - \mathbf{n}_f)$ вектор передачі імпульсу; \mathbf{k}_i та \mathbf{k}_f початковий і кінцевий імпульси налітаючого електрона; \mathbf{r}_m радіус-вектор ядра m -го атома молекули (відносно центра мас); θ кут розсіювання; E енергія налітаючого електрона, $E = k^2/2$; f_m та g_m прямі та спин-повертаючі (“spin-flip”) амплітуди розсіювання електрона на m -му атомі молекули. Множники $\exp(ik\mathbf{n}_i \cdot \mathbf{r}_m)$ у амплітудах $F(\theta, E)$ та $G(\theta, E)$ (1) враховують фазові зсуви хвилі, які зумовлені зсувом початку відліку відносно положення \mathbf{r}_m для m -го центра розсіювання [1].

Диференціальний переріз пружного розсіювання електронів на N -атомній молекулі в рамках МНА (наближення ІАМ), з використанням усереднення по обертальним та коливним ступеням вільності молекули, задається виразом (див. [1, 2, 19, 20]) (використовуємо атомні одиниці – $\hbar = e = m_e = 1$):

$$\frac{d\sigma_{\text{el}}^{\text{IAM}}}{d\Omega} = \langle |F|^2 + |G|^2 \rangle. \quad (2)$$

Представлений через атомні амплітуди ДП (2) буде мати вигляд

$$\frac{d\sigma_{\text{el}}^{\text{IAM}}}{d\Omega} = \sum_{m=1}^N \sum_{n=1}^N [f_m(\theta, k) f_n^*(\theta, k) + g_m(\theta, k) g_n^*(\theta, k)] \exp(-\ell_{mn}^2 s^2 / 2) \frac{\sin(sr_{nm})}{sr_{nm}}. \quad (3)$$

Інакше ДП (3) можна записати у вигляді двох доданків: суми ДП розсіювання на кожному з атомів, це прямиий 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 Ad – “additivity rule”), та інтерференційного, непрямого, доданку:

$$\frac{d\sigma_{\text{el}}^{\text{IAM}}}{d\Omega} = \frac{d\sigma_{\text{el}}^{\text{Ad}}}{d\Omega} + \frac{d\sigma_{\text{el}}^{\text{Int}}}{d\Omega}. \quad (4)$$

Тут

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma_{\text{el}}^{\text{Int}}}{d\Omega} = & \sum_{m,n \neq m}^N [f_m(\theta, k)f_n^*(\theta, k) + \\ & + g_m(\theta, k)g_n^*(\theta, k)] \exp(-\ell_{mn}^2 s^2/2) \frac{\sin(sr_{nm})}{sr_{nm}}. \end{aligned} \quad (5)$$

У виразах (3) та (5) ℓ_{mn} та r_{nm} – амплітуда коливання і відстань між n -м та m -м атомами в молекулі, а функція $s(\theta, k) = 2k \sin(\theta/2)$.

Для опису важливих ефектів спінової поляризації при розсіюванні електронів молекулами використовуються параметри спінової поляризації $S(\theta, E)$, $T(\theta, E)$, $U(\theta, E)$, які пов’язані з амплітудами $F(\theta, E)$ та $G(\theta, E)$ (див. [21, 22]). Так, наприклад, функція Шермана $S(\theta, E)$, що описує поляризацію електронів при розсіюванні неполяризованого пучка електронів внаслідок дії спин-орбітальної взаємодії, має стандартний вигляд [21, 22] з врахуванням вказаного вище усереднення [19]:

$$\begin{aligned} S(\theta, E) = & i \frac{\langle FG^* - F^*G \rangle}{\langle |F|^2 + |G|^2 \rangle} = \\ = & i \left(\sum_m [f_m g_m^* - f_m^* g_m] + \sum_{m,n \neq m} [f_m g_n^* - f_n^* g_m] \right) \times \\ \times & e^{-\ell_{mn}^2 s^2/2} \frac{\sin(sr_{nm})}{sr_{nm}} / (d\sigma_{\text{el}}^{\text{IAM}}/d\Omega). \end{aligned} \quad (6)$$

Енергетична і кутова поведінка ДП та параметрів спінової поляризації дуже чутлива до якості всіх наближень, що використовуються для опису потенціального розсіювання електронів молекулами.

Для розсіювання електрона на гомоядерних, у нашому випадку на дво- та триатомних, молекулах

диференціальні перерізи розсіювання (3) або (4) в рамках МНА будуть мати значно простий вигляд (також див. [20]):

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma_{\text{el}}^{\text{IAM}}}{d\Omega} = & 2 \frac{d\sigma_{\text{el},A}}{d\Omega} \left[1 + \exp(-\ell_{12}^2 s^2/2) \frac{\sin(sr_{12})}{sr_{12}} \right], \quad (7) \\ \frac{d\sigma_{\text{el}}^{\text{IAM}}}{d\Omega} = & 3 \frac{d\sigma_{\text{el},A}}{d\Omega} \left[1 + \frac{2}{3} \left(\exp(-\ell_{12}^2 s^2/2) \times \right. \right. \\ \times & \frac{\sin(sr_{12})}{sr_{12}} + \exp(-\ell_{13}^2 s^2/2) \frac{\sin(sr_{13})}{sr_{13}} + \\ & \left. \left. + \exp(-\ell_{23}^2 s^2/2) \frac{\sin(sr_{23})}{sr_{23}} \right) \right]. \end{aligned} \quad (8)$$

Тут $d\sigma_{\text{el},A}/d\Omega$ ДП розсіювання на одному з атомів такої молекули. Бачимо, що поведінка та особливості ДП $d\sigma_{\text{el}}^{\text{IAM}}/d\Omega$ розсіювання електрона на такій молекулі у МНА в цілому будуть визначатися саме кутовою та енергетичною залежностями і всіма особливостями – мінімумами та максимумами – ДП $d\sigma_{\text{el},A}/d\Omega$ розсіювання електрона на окремому атомі молекули.

У вказаних наближеннях IAM та Ad інтегральні перерізи пружного розсіювання зв’язані між собою. Їх можна обчислити прямим інтегруванням ДП по кутах розсіювання. Так, за ДП $d\sigma_{\text{el}}^{\text{IAM}}/d\Omega$ отримуємо

$$\begin{aligned} \sigma_{\text{el}}^{\text{IAM}}(E) = & 2\pi \int_0^\pi d\theta \sin \theta \frac{d\sigma_{\text{el}}^{\text{IAM}}(E, \theta)}{d\theta} = \\ = & \sigma_{\text{el}}^{\text{Ad}} + \sigma_{\text{el}}^{\text{Int}}, \end{aligned} \quad (9)$$

де

$$\sigma_{\text{el}}^{\text{Ad}}(E) = 2\pi \int_0^\pi d\theta \sin \theta \frac{d\sigma_{\text{el}}^{\text{Ad}}(E, \theta)}{d\theta}, \quad (10)$$

а інтерференційний доданок дорівнює

$$\sigma_{\text{el}}^{\text{Int}}(E) = 2\pi \int_0^\pi d\theta \sin \theta \frac{d\sigma_{\text{el}}^{\text{Int}}(E, \theta)}{d\theta}. \quad (11)$$

Важливо зауважити, що інтегральний переріз пружного розсіювання $\sigma_{\text{el}}^{\text{Ad}}(E)$ можна також визначити за оптичною теоремою [1–3, 23]. Для МНА ця теорема збігається з “additivity rule”, наближення Ad [2–6], тому з вигляду ДП (3)–(5), а також використовуючи співвідношення

$$\begin{aligned} \sin(sr_{nm})/sr_{nm} |_{\theta \rightarrow 0} & \rightarrow 1, \\ \sin(sr_{nm})/sr_{nm} |_{r_{nm} \rightarrow 0} & \rightarrow 1, \end{aligned}$$

маємо для цього перерізу:

$$\sigma_{\text{el}}^{\text{Ad}}(E) = \frac{4\pi}{k} \sum_{n=1}^N \text{Im}[f_n(\theta = 0, k)] = \sum_{n=1}^N \sigma_{\text{el},n}(E). \quad (12)$$

При розсіюванні вперед “spin-flip” амплітуда (див. нижче) не дає внеску, внаслідок властивостей приєднаних функцій Лежандра 1-го роду $P_\ell^1(\cos\theta)$: $g_n(\theta = 0, k) = 0$. З виразів (7) та (8) для ДП бачимо, що оптична теорема (12), приводить до таких виразів для інтегральних перерізів: $\sigma_{\text{el}}^{\text{Ad}}(E) = 2\sigma_{\text{el},A}(E)$ та $\sigma_{\text{el}}^{\text{Ad}}(E) = 3\sigma_{\text{el},A}(E)$. Аналогічно, за виразами (9) та (10), у наближеннях IAM чи Ad, можна визначити інтегральні перерізи передачі імпульсу $\sigma_{\text{mom}}^{\text{IAM}}(E)$, $\sigma_{\text{mom}}^{\text{Ad}}(E)$, з ваговою функцією $(1 - \cos\theta)$ та в’язкості $\sigma_{\text{vis}}^{\text{IAM}}(E)$, $\sigma_{\text{vis}}^{\text{Ad}}(E)$, – з ваговою функцією $\sin^2\theta$. Зауважимо, що інтегральні перерізи $e + P$ розсіювання, розраховані нами інтегруванням ДП [9] по кутах та за оптичною теоремою збігаються, що свідчить про правильність цих розрахунків.

Підхід МНА справедливий при умовах [1]: $k(r_{nm})_{\text{min}} \gg 1$ – достатньо швидкий електрон та $(r_{nm})_{\text{min}} \gg (a)_{\text{max}}$ – однократне розсіювання на атомах. Тут $(r_{nm})_{\text{min}}$ мінімальна відстань між атомами, $(a)_{\text{max}}$ максимальний радіус взаємодії частинки з кожним атомом. Наприклад, для $(r_{nm})_{\text{min}} = 4a_0$, що відповідає міжатомній відстані $\sim 2,1 \text{ \AA}$, та при $k = 1 \text{ а.о.}$, що відповідає енергії налітаючого електрона $\sim 14 \text{ еВ}$, вже виконується проста нерівність $k(r_{nm})_{\text{min}} > 1$. Тут $1 \text{ а.о.} \equiv a_0 = 5,2918 \cdot 10^{-11} \text{ м}$ – атомна одиниця довжини, борівський радіус. Відзначимо, що при енергії електрона 1 еВ $k(r_{nm})_{\text{min}} \sim 1$.

Ми вважаємо, що застосування достатньо хорошого, суттєво квантово-механічного, опису розсіювання електрона у потенціальному полі атомів молекули дозволить також добре описати його розсіювання у МНА в цілому на всій молекулі. На нашу думку, такий опис розсіювання на молекулі буде виконуватися навіть у випадках, коли справедливою є проста нерівність – $k(r_{nm})_{\text{min}} > 1$. Відзначимо також, що, наприклад, наближення IAM-SCAR [5, 6] було запропоновано саме для використання МНА при середніх та навіть малих, менше 10 еВ , енергіях зіткнень.

Амплітуди розсіювання електрона на атомі можна знайти за дійсними $\delta_\ell^\pm(E) = \varepsilon_\ell^\pm(E)$ (для дійсного ОП взаємодії) [10] або комплексними

$\delta_\ell^\pm(E) = \varepsilon_\ell^\pm(E) + i\xi_\ell^\pm(E)$ (для комплексного ОП, з врахуванням ефектів поглинання) парціальними фазовими зсувами [22]. Так, формули для амплітуд розсіювання, що знаходимо через дійсні парціальні фазові зсуви $\delta_\ell^\pm(E) = \varepsilon_\ell^\pm(E)$, мають вигляд

$$f_m(\theta, k) = \frac{1}{2ik} \sum_{\ell=1}^{\infty} \{(\ell + 1) [\exp(2i\varepsilon_\ell^+) - 1] + \ell [\exp(2i\varepsilon_\ell^-) - 1]\} P_\ell(\cos\theta), \quad (13)$$

$$g_m(\theta, k) = \frac{1}{2ik} \sum_{\ell=1}^{\infty} [\exp(2i\varepsilon_\ell^-) - \exp(2i\varepsilon_\ell^+)] \times P_\ell^1(\cos\theta), \quad (14)$$

де $P_\ell(\cos\theta)$ – многочлени Лежандра.

Парціальні фазові зсуви для початкових значень орбітального моменту налітаючого електрона $\ell < \ell_{\text{min}}$, отримують при розв’язку дійсних або комплексних фазових рівнянь (див. [10] та [22] та посилання там), відповідно з ОП $V_{\text{opt}}^\pm(r, E) = V^\pm(r, E)$ або $V_{\text{opt}}^\pm(r, E) = V^\pm(r, E) + iV_A^\pm(r, E)$ (тут V_A потенціал поглинання). Асимптотичні значення, для $\ell_{\text{max}} > \ell > \ell_{\text{min}}$, фазових зсувів розраховують за виразом [23]:

$$\tan \delta_\ell^{\text{as}} = \pi\alpha_d(0)k^2 / [(2\ell + 3)(2\ell + 1)(2\ell - 1)]. \quad (15)$$

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

Важливо зауважити, що наявність опублікованих у науковій літературі даних з розрахованих парціальних фазових зсувів розсіювання частинок на різних атомах дозволяє їх широке використання для розрахунків у МНА характеристик розсіювання різноманітними молекулами, що складаються з цих атомів.

2.2. Оптичний потенціал

Ми використовуємо дійсну частину ОП, яка є незалежною від підгоночних (довільних) або емпіричних параметрів (RSEP LA наближення) [10] (також див. [9]):

$$V^\pm(r, E) = V_S(r) + V_e(r, E) + V_P(r) + V_R(r, E) + V_{\text{so}}^\pm(r, E). \quad (16)$$

Тут знаки “ \pm ” у потенціалі спин-орбітальної взаємодії відповідають повному кутовому моменту

налітаючого електрона $j = \ell \pm 1/2$. Потенціальні складові ОП – $V_S, V_e, V_P, V_R, V_{so}^\pm$ це такі потенціали: статичний; обмінний; поляризаційний; скалярно-релятивістський; спин-орбітальної взаємодії. Ці складові в цілому визначаються повною та спіновими електронними густинами атомів молекули. Електронні густини можна розрахувати у наближеннях різних теорій: Томаса–Фермі, Хартрі–Фока, теорії функціонала густини (ТФГ). Також для цих величин можна використати аналітичні вирази з параметрами, що дуже зручно у розрахунках (див., наприклад, [24]). Величини параметрів для електронних густин, що були розраховані у наближенні Хартрі–Фока для атомів від водню до криптона ($Z = 1-36$) наведено у [24]. У наближенні локальної спінової густини ТФГ для атома фосфору такі параметри дано в [10], а у наближенні локальної густини для ртуті – у [25]. Зауважимо, що у підходах [11–15] потенціальні складові ОП визначаються електронною густиною молекули.

Обмінний та поляризаційний потенціали використовують у локальних спин-неполяризованому (інакше локальному) або спин-поляризованому (див. [7, 26]) (локальному спіновому) наближеннях (вільного) неоднорідного електронного газу. У першому з цих наближень обмінний потенціал $V_e(r, E)$ може бути нерелятивістським $V_e^N(r, E)$ [10] або, для важких атомів, з релятивістськими поправками $V_e^R(r, E)$. Для поляризаційного потенціалу V_P^{SR} на малих відстанях від атома молекули використовується безпараметричний вираз потенціалу кореляційно-поляризаційної взаємодії електронів (див. [9, 10]). На великих (асимптотичних) відстанях поляризаційний потенціал має вигляд $V_P^{LR}(r) = -\alpha_d(0)/2r^4$. $V_P^{SR}(r)$ та $V_P^{LR}(r)$ перетинаються у певній точці r_c . Для розрахунку поляризованості $\alpha_d(0)$ атомів використовується локальне наближення часозалежної теорії функціонала густини.

Ефекти поглинання впливають на характеристики розсіювання починаючи з енергій зіткнень $E > \Delta$, де Δ – енергія 1-го непружного порога n -го атома. У випадку атома фосфору їх треба враховувати починаючи з енергії $\Delta = 6,9667$ eV [27], яка дорівнює середній енергії терма $4P$ конфігурації $3p^2 4s$, що дипольно збуджується з основного стану $3p^3 4S$ атома фосфору (енергія іонізації атома становить 10,4868 eV [27]). У методі оптичного потенціалу ці ефекти враховують за допомогою

неемпіричних $V_A(r, E) = V_{af}(r, E)$ (типу Сташевської [28]) або емпіричних $V_A(r, E) = V_{aMc}(r, E)$ (типу МакКарті [29]) потенціалів поглинання (також див. [26]). Взагалі можна стверджувати, що врахування поглинання призведе до деякого зменшення величини пружного диференціального перерізу та, як наслідок, інтегральних, пружного, передачі імпульсу та в'язкості.

Зауважимо, що у підходах сферичних [13, 14] та одноцентрових [15] потенціалів ефекти поглинання враховують більш послідовно, як поглинання всією молекулою, яке визначається збудженням її спектрів – електронного, коливного, обертового.

Таким чином, характеристики розсіювання можуть бути розраховані у різних наближеннях опису взаємодії електрона з атомом молекули, як без, так і з врахуванням ефектів поглинання. Наприклад, у спин-неполяризованому [25]; у спин-поляризованому [26]; 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 $V_R(r, E)$ або тільки з $V_{so}^\pm(r, E)$.

2.3. Структурні розрахунки молекул P_2 , P_3 та P_4

Структурні характеристики молекул P_2 , P_3 та P_4 розраховані теоретичними методами комп'ютерної програми GAMESS [30]. Для визначення початкової матриці електронної густини в усіх випадках були виконані самоузгоджені ітераційні розрахунки необмеженим методом Хартрі–Фока. Для врахування кореляційної взаємодії електронів подальші обчислення були проведені методом зв'язаного кластера з одиночним і подвійним збудженням, з потрібною корекцією (CCSD(T)). При цьому було застосовано розширений гаусовий базисний набір “потрійне- ζ ” з додатковими функціями для врахування поляризаційної та кореляційної взаємодії.

Рівноважна структура молекул P_2 та P_3 була отримана в результаті геометричної оптимізації за алгоритмом квадратичного наближення. Отримані нами рівноважні відстані між атомами у CCSD(T) розрахунку є такими (у a_0): у випадку молекули P_2 – $r_{12} = 3,610$ (порівняй з $r_{12} = 3,579$ [27] та $r_{12} = 3,578$ (для ізотопу $^{31}P_2$) [31]); у випадку молекули P_3 – $r_{12} = 3,7403$, $r_{13} = 3,7148$, $r_{23} = 7,4552$. Зауважимо, що у роботі [17] не при-

ведено даних про розраховану міжатомну відстань у молекулі P_2 .

Додатково вкажемо тут, що у випадку молекули P_4 геометрична структура стає просторовою та характеризується такими міжатомними відстанями (у a_0): $r_{12} = 4,1094$, $r_{13} = 4,1094$, $r_{14} = 4,5494$, $r_{23} = 6,4074$, $r_{24} = 4,1094$, $r_{34} = 4,1094$.

3. Обговорення результатів

Дійсний ОП (16), знайдений у наближенні локальної спінової густини ТФГ було застосовано у [10] для опису потенціального розсіювання електрона на атомі Р. Амплітуди $e + P$ розсіювання, знайдені в [10] у наближенні локальної густини ТФГ – RSEP LA наближення – нами було застосовано до розсіювання електрона молекулами P_n ($n = 2, 3$) фосфору (див. також попередні повідомлення [7–9]). При цьому нехтуємо амплітудами коливань ℓ_{mn} між n -м та m -м атомами в молекулі, тобто вважаємо, що вони дорівнюють нулеві.

3.1. Диференціальні перерізи розсіювання

На рис. 1 представлені розраховані у RSEP LA-наближенні кутові залежності ДП пружного розсіювання електрона на атомі [10] та ДП $d\sigma_{el}^{IAM}/d\Omega$ і $d\sigma_{el}^{Ad}/d\Omega$ розсіювання електрона на вказаних молекулах фосфору для восьми значень енергій зіткнень: 0,5, 1, 5, 10, 15, 20, 25 та 30 еВ (див. також [8]). Перерізи при відповідних енергіях ми порівнюємо з результатами розрахунків у [17]. Бачимо, що як і очікувалося, отримані нами ДП розсіювання на молекулах фосфору, згідно з виразами (7) та (8), дуже подібні структурно перерізам розсіювання на атомі та більші їх за величиною, у відповідності з кількістю атомів у молекулі.

При малих енергіях 0,5 і 1 еВ ДП $d\sigma_{el}^{Ad}/d\Omega$ проходять між атомним та $d\sigma_{el}^{IAM}/d\Omega$ (для $e+P_2$) ДП в усьому інтервалі кутів. З ростом енергії зіткнення, навіть при 5 еВ, починаючи з великих кутів до середніх та малих, ДП $d\sigma_{el}^{Ad}/d\Omega$ для розсіювання на P_2 та P_3 зростають, наближаючись до $d\sigma_{el}^{IAM}/d\Omega$. Але навіть при 30 еВ у інтервалі кутів $0 \sim 30^\circ$ ДП $d\sigma_{el}^{IAM}/d\Omega$ залишаються більшими за $d\sigma_{el}^{Ad}/d\Omega$. Тобто інтерференційні члени (сума у (4)) є визначальними для розсіювання на малі кути. З рис. 1, d бачимо, що при енергії 10 еВ ДП з [17] у інтервалі кутів ($60^\circ, 140^\circ$) характеризується майже сталою величиною, рівною приблизно $1,4 \cdot 10^{-20}$ м²/стер.

Розраховані нами ДП при цих кутах мають згладжений мінімум: $0,42 \cdot 10^{-20}$ м²/стер при 112° . При малих ($<60^\circ$) та великих ($>150^\circ$) кутах ДП з [17] при всіх енергіях зіткнення близькі до наших ДП розсіювання на атомі Р. При зростанні енергії електрона кутова поведінка ДП з [17] стає більш структурованою – вони містять 2 згладжені мінімуми та один максимум. У мінімумах ДП [17] значно перевищують наші значення. Ці особливості досягають своєї найбільшої виразності при 30 еВ, коли при середніх кутах ($75^\circ < \theta < 130^\circ$), у області максимуму, дані з [17] знаходяться між нашими ДП для розсіювання на атомі Р та молекулах P_2 . Занижені величини теоретичних ДП [17], отримані там у стат-обмінному наближенні, на нашу думку, це наслідок відсутності у розрахунках поляризаційної взаємодії електрона з молекулою P_2 . Може саме це є причиною, чому найменшою енергією зіткнень в цій роботі взято достатньо велику енергію 10 еВ. З іншого боку, може саме використання в [17] молекулярної електронної густини зумовлює дещо меншу по величині взаємодію налітаючого електрона з молекулою, якій відповідає саме така кутова поведінка їх ДП.

3.2. Інтегральні перерізи розсіювання

На рис. 2–4 наведено енергетичну поведінку розрахованих нами інтегральних перерізів пружного розсіювання електрона на атомі [10] та на вказаних молекулах фосфору: пружних $\sigma_{el}^{IAM}(E)$ та $\sigma_{el}^{Ad}(E)$ (також див. [8]), передачі імпульсу $\sigma_{mom}^{IAM}(E)$ та $\sigma_{mom}^{Ad}(E)$, в'язкості $\sigma_{vis}^{IAM}(E)$ та $\sigma_{vis}^{Ad}(E)$. Як бачимо, якісна поведінка всіх цих перерізів подібна. Поведінка перерізів розсіювання на молекулах у всіх наближеннях теж структурно подібна – мінімум, максимум та хід з ростом енергії. З ростом енергії зіткнень перерізи спадають, наближаючись зверху до перерізу $e + P$ розсіювання.

З рис. 2 та 3 бачимо, що величини інтегральних пружного та передачі імпульсу перерізів $e+P_2$ розсіювання з [17] трохи перевищують відповідні перерізи $e + P$ розсіювання [10]. Це наслідок занижених значень ДП у [17] – на порядок величини при малих кутах та у декілька разів при великих кутах, що призводить до того, що інтегральні перерізи з цієї роботи достатньо малі. З рис. 2 також бачимо, що переріз $\sigma_{el}^{IAM}(E)$ достатньо сильно перевищує $\sigma_{el}^{Ad}(E)$ у максимумі при 10 еВ – у $\sim 1,4$

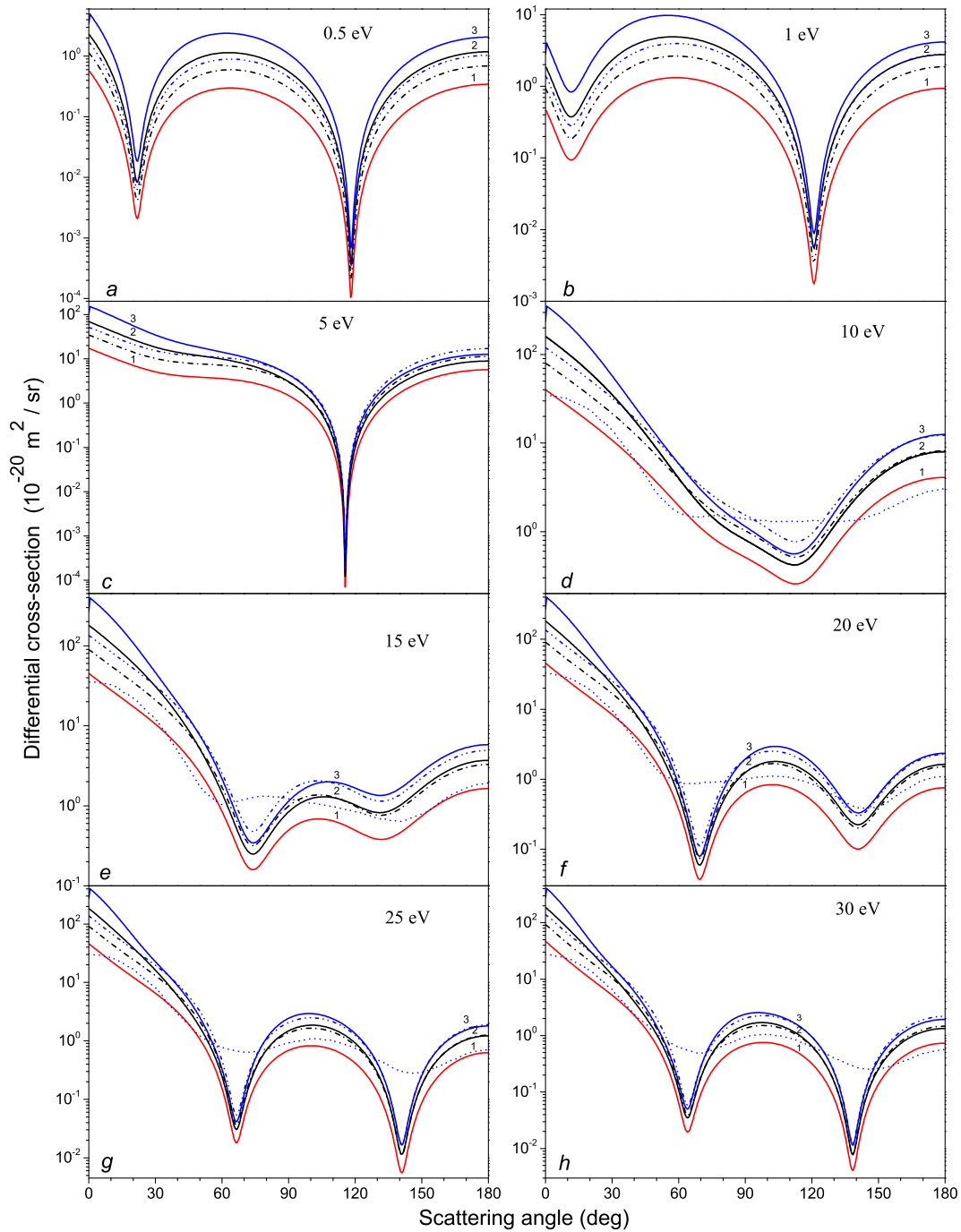


Рис. 1. Кутова залежність диференціальних перерізів (в одиницях $10^{-20} \text{ м}^2 \cdot \text{стер}^{-1}$) пружного розсіювання електрона на атомі та молекулах фосфору при енергіях зіткнень 0,5 (а), 1 (b), 5 (c), 10 (d), 15 (e), 20 (f), 25 (g) та 30 (h) еВ. Теорія RSEP-LA: суцільні лінії: $d\sigma_{\text{el}}/d\Omega$ для $e + P$ розсіювання (крива 1) [10]; $d\sigma_{\text{el}}^{\text{IAM}}/d\Omega$ для $e + P_2$ розсіювання (крива 2); $d\sigma_{\text{el}}^{\text{IAM}}/d\Omega$ для $e + P_3$ розсіювання (крива 3); штрихова лінія з точкою – $d\sigma_{\text{el}}^{\text{Ad}}/d\Omega$ для $e + P_2$ розсіювання; штрихова лінія з 2 точками – $d\sigma_{\text{el}}^{\text{Ad}}/d\Omega$ для $e + P_3$ розсіювання. Коротко-штрихова лінія – $d\sigma_{\text{el}}/d\Omega$ для $e + P_2$, багатоканальний метод Швінгера у стат-обмінному наближенні [17]

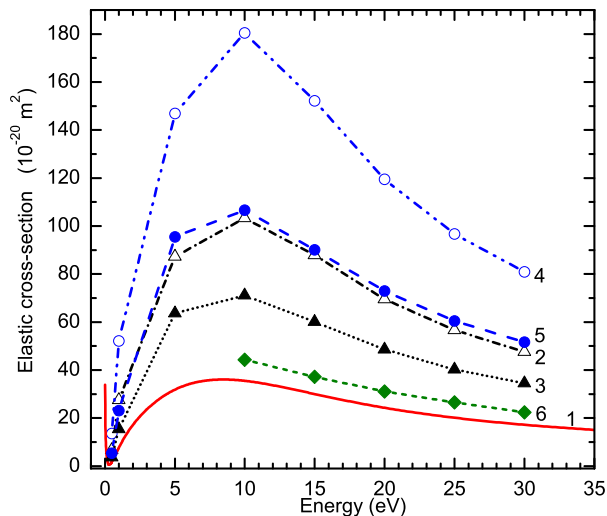


Рис. 2. Енергетична залежність інтегральних пружних перерізів $\sigma_{el}^{IAM}(E)$ та $\sigma_{el}^{Ad}(E)$ (в одиницях 10^{-20} м^2) при розсіюванні електрона на атомі та молекулах фосфору. Теорія RSEP-LA: крива 1 [10] – $e + P$ розсіювання; крива 2 (IAM-наближення), крива 3 (Ad-наближення) – $e + P_2$ розсіювання; крива 4 (IAM-наближення), крива 5 (Ad-наближення) – $e + P_3$ розсіювання. Багатоканальний метод Швінгера у стат-обмінному наближенні [17], крива 6 – $e + P_2$ розсіювання

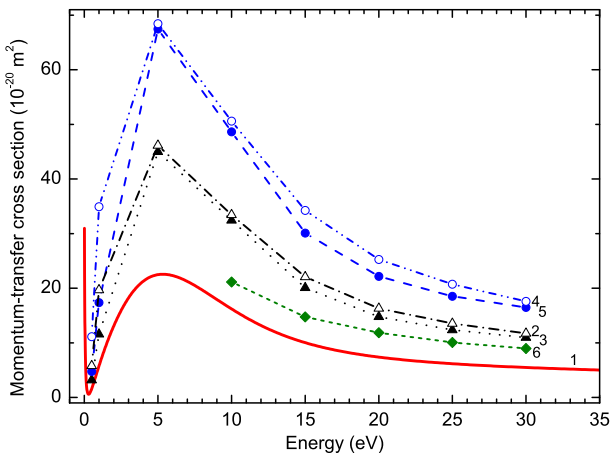


Рис. 3. Енергетична залежність інтегральних перерізів передачі імпульсу $d\sigma_{mom}^{IAM}(E)$ та $d\sigma_{mom}^{Ad}(E)$ (в одиницях 10^{-20} м^2) при розсіюванні електрона на атомі та молекулах фосфору. Теорія RSEP-LA: крива 1 [10] – $e + P$ розсіювання; крива 2 (IAM-наближення), крива 3 (Ad-наближення) – $e + P_2$ розсіювання; крива 4 (IAM-наближення), крива 5 (Ad-наближення) – $e + P_3$ розсіювання. Багатоканальний метод Швінгера у стат-обмінному наближенні [17], крива 6 – $e + P_2$ розсіювання

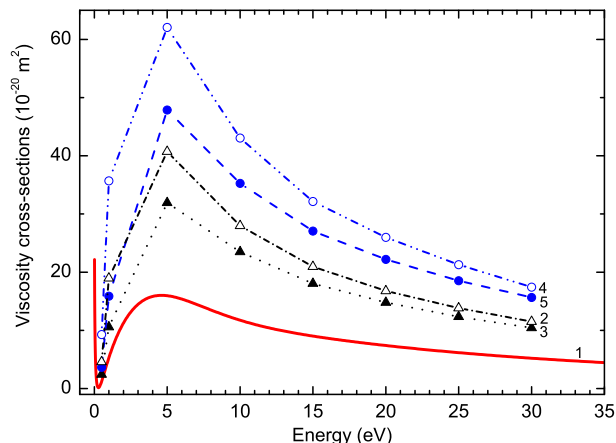


Рис. 4. Енергетична залежність інтегральних перерізів в'язкості $\sigma_{vis}^{IAM}(E)$ та $\sigma_{vis}^{Ad}(E)$ (в одиницях 10^{-20} м^2) при розсіюванні електрона на атомі та молекулах фосфору. Теорія RSEP-LA: крива 1 [10] – $e + P$ розсіювання; крива 2 (IAM-наближення), крива 3 (Ad-наближення) – $e + P_2$ розсіювання; крива 4 (IAM-наближення), крива 5 (Ad-наближення) – $e + P_3$ розсіювання

раза для $e + P_2$ та у $\sim 1,8$ раза для $e + P_3$ розсіювання. Тобто роль інтерференційного (непрямого) доданка $d\sigma_{el}^{Int}(E)$ (11) у (9) (також див. (4), (5)) достатньо велика.

На рис. 3 показано, що при кожній енергії зіткнення розраховані нами перерізи $\sigma_{mom}^{IAM}(E)$ та $\sigma_{mom}^{Ad}(E)$, відповідно до розсіювання на обох молекулах, достатньо близькі один до одного. Тобто, внесок у ДП у виразі (5) від суми

$$\sum_{m,n \neq m}^N [f_m(\theta, k)f_n^*(\theta, k) + g_m(\theta, k)g_n^*(\theta, k)] \times \exp(-\ell_{mn}^2 s^2 / 2) \frac{\sin(sr_{nm})}{sr_{nm}}$$

добутків амплітуд розсіювання на різних атомах (або від доданків, що містять множники $\sin(sr_{nm})/sr_{nm}$ у виразах (7) та (8) у випадку однакових атомів) є малим та спадає з ростом енергії. Зауважимо, що підінтегральний вираз у (11) для розрахунку цього перерізу буде містити функцію

$$(1 - \cos \theta) / s(\theta, k) = \sin(\theta/2) / k,$$

яка дає суттєвий внесок тільки при середніх та великих кутах розсіювання. Відзначимо, що у роботі

[2] чисельно показано, що з ростом енергії зіткнення (для енергій починаючи з 100 eV) для перерізів передачі імпульсу також справедливою стає рівність $\sigma_{\text{mom}}^{\text{IAM}}(E) \approx \sigma_{\text{mom}}^{\text{Ad}}(E)$. Зближення перерізів $\sigma_{\text{mom}}^{\text{IAM}}(E)$ та $\sigma_{\text{mom}}^{\text{Ad}}(E)$ з ростом енергій також видно з рис. 3.

З рис. 4 бачимо, що з ростом енергії зіткнення розраховані нами перерізи $\sigma_{\text{vis}}^{\text{IAM}}(E)$ та $\sigma_{\text{vis}}^{\text{Ad}}(E)$, відповідно до розсіювання на обох молекулах, теж стають достатньо близькими. Підінтегральний вираз у (11) для розрахунку цього перерізу містить функцію

$$\sin^2 \theta / s(\theta, k) = 2 \sin(\theta/2) \cos^2(\theta/2) / k,$$

яка дає суттєвий внесок тільки при середніх кутах розсіювання.

4. Висновки

У цілому можна вважати, що застосований опис потенціального розсіювання електрона молекулою у рамках моделі незалежних атомів з використанням метода безпараметричного дійсного оптичного потенціала взаємодії електрона з атомами молекули є достатньо задовільним та може бути плідним.

Врахування у подальшому ефектів поглинання атомами має у більшій мірі вплинути на величину та у меншій мірі на кутову та енергетичну поведінку характеристик розсіювання молекулами. Суттєвим може також бути впровадження відомих поправок на міжатомне екранування, IAM-SCAR, при розсіюванні.

Нагально важливим при цьому залишається питання про відповідність розрахованих у представлених наближеннях характеристик розсіювання наявним експериментальним даним при малих та середніх енергіях зіткнень. Найважливішим також є такий подальший розвиток опису потенціального розсіювання, у якому треба використовувати структурні характеристики молекулярної мішені.

Один з авторів, Ш.Ш. Демеш, вдячний Міжнародному Вишеградському Фонду за часткову підтримку наукової роботи (договір № 51501167).

1. Р. Мотт, Г. Мессі, *Теорія атомних зіткнень* (Мир, Москва, 1969).
2. D. Raj, Phys. Lett. A **160**, 571 (1991).

3. P. Mozejko, B. Zywicka-Mozejko, and Cz. Szmytkowski, Nucl. Instrum. Methods B **196**, 245 (2002).
4. P. Mozejko, B. Zywicka-Mozejko, and Cz. Szmytkowski, Nauk. Visn. Uzhgorod. Nat. Univ. Ser. Fiz. **8**, 108 (2000).
5. F. Blanco and G. García, Phys. Lett. A **317**, 458 (2003).
6. F. Blanco and G. García, Phys. Lett. A **330**, 230 (2004).
7. Sh. Demesh, E. Remeta, and V. Kelemen, in *Contributed Papers of the 6th Conference on Elementary Processes in Atomic Systems (CEPAS)*, edited by Š. Matejíček, P. Papp, and O. Bogár (Bratislava, 2014), p. 65.
8. Sh. Demesh, V.I. Kelemen, and E.Yu. Remeta, J. Phys. Conf. Ser. **635**, 072020 (2015).
9. Ш.Ш. Демеш, Науковий вісник Ужгор. Універ., Сер. Фізика **38**, 149 (2015).
10. V.I. Kelemen, M.M. Dovhanych, and E.Yu. Remeta, Ukr. J. Phys. **59**, 569 (2014).
11. J.K. O'Connell and N.F. Lane, Phys. Rev. A **27**, 1893 (1983).
12. N.T. Padial and, D.W. Norcross, Phys. Rev. A **29**, 1742 (1984).
13. A. Jain and K.L. Baluja, Phys. Rev. A **45**, 202 (1992).
14. G. Kaur, A.K. Jain, H. Mohan, P.S. Singh, S. Sharma, and A.N. Tripathi, Phys. Rev. A **91**, 022702 (2015).
15. F.A. Gianturco, J.A. Rodriguez-Ruiz, and N. Sanna, Phys. Rev. A **52**, 1257 (1995).
16. P.G. Burke, *R-Matrix Theory of Atomic Collisions* (Springer, Berlin, 2011).
17. M.H.F. Bettega, M.A.P. Lima, and L.G. Ferreira, J. Phys. B. **31**, 2091 (1998).
18. R.F. da Costa, M.T. do N. Varella, M.H.F. Bettega, and M.A.P. Lima, Eur. Phys. J. D **69**, 159 (2015).
19. A.C. Yates, Phys. Rev. **176**, 173 (1968).
20. J. Kessler, H. Lorenz, H. Rempp, and W. Büiring, Z. Phys. **246**, 348 (1971).
21. Е.Ю. Ремета, В.И. Келемен, Доп. НАН України **11**, 84 (2011).
22. В.И. Келемен, Е.Ю. Ремета, Доп. НАН України **1**, 65 (2013).
23. Ф.Дж. Бэрк, *Потенциальное рассеяние в атомной физике* (Атомиздат, Москва, 1980).
24. T.G. Strand and R.A. Bonham, J. Chem. Phys. **40**, 1686 (1964).
25. V.I. Kelemen and E.Yu. Remeta, J. Phys. B **45**, 185202 (2012).
26. E.Yu. Remeta and V.I. Kelemen, J. Phys. B **43**, 045202 (2010).
27. А.А. Радциг, Б.М. Смирнов, *Справочник по атомной и молекулярной физике* (Атомиздат, Москва, 1980).
28. G. Staszewska, D.W. Schwenke, and D.G. Truhlar, Phys. Rev. A **29**, 3078 (1984).
29. I. McCarthy, C. Noble, B. Phillips, and A. Turnbull, Phys. Rev. A **15**, 2173 (1977).
30. M.W. Schmidt, K.K. Baldridge, J.A. Boatz, S.T. Elbert, M.S. Gordon, J.J. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K.A. Nguyen, S. Su, T.L. Windus, M. Dupuis, and J.A. Montgomery, J. Comput. Chem. **14**, 1347 (1993).

31. K.P. Huber and G. Herzberg, *Constants of Diatomic Molecules. NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69* (NIST, Gaithersburg, MD, 2015).

Одержано 31.07.15

Ш.Ш. Демеш, В.И. Келемен, Е.Ю. Ремета

ПОТЕНЦИАЛЬНОЕ РАССЕЙЯНИЕ
ЭЛЕКТРОНА МОЛЕКУЛАМИ ФОСФОРА P₂ И P₃

Резюме

Теоретически впервые рассмотрено потенциальное рассеяние электрона молекулами фосфора P₂ и P₃ в области энергии столкновения 0,5–30 эВ. Исследование проведено в рамках модели независимых атомов с использованием вещественного безпараметрического релятивистского оптического потенциала взаимодействия электрона с атомами молекулы. Для согласованного описания рассеяния электрона на атомах молекул потенциалы взаимодействия и атомные характеристики определены в локальном приближении стационарной и нестационарной теории функционала плотности с учетом релятивистских эффектов. Проведенное сравнение углового поведения дифференциальных и энергетического

поведения интегральных сечений рассеяния электрона на молекулах и на атоме фосфора показывает их подобие.

Sh.Sh. Demesh, V.I. Kelemen, E.Yu. Remeta

POTENTIAL ELECTRON SCATTERING
BY P₂ AND P₃ PHOSPHORUS MOLECULES

S u m m a r y

Potential electron scattering by P₂ and P₃ phosphorus molecules at scattering energies of 0.5–30 eV has been studied theoretically for the first time. The research is carried out in the framework of the independent-atom model and using a real parameter-free relativistic optical potential for the electron interaction with atoms in the molecule. For the consistent description of the electron scattering by the atoms in the molecule, the potential parameters and the atomic characteristics are calculated in the local approximation of the stationary and time-dependent variants of the density functional theory. The comparison of the angular behavior of the differential cross-sections and the energy dependences of the integral ones in the cases of electron scattering by phosphorus molecules and phosphorus atoms testifies to their similarity.