

Г. С. СОЛОВЬЕВ

О ЧИСЛЕ СВЯЗАННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ У ЯДРА ПРИМЕСНОГО АТОМА В РАЗБАВЛЕННЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ ВНЕДРЕНИЯ

(Представлено академиком И. М. Лифшицем 19 VI 1972)

Хорошо известно (см., например, (1)), что благодаря эффекту экранирования электронами проводимости металла заряда примеси кулоновское отталкивание между ними существенно ослабляет поле примесного атома. В настоящем сообщении проводится полуколичественный анализ влияния экранирования на формирование электронного дискретного спектра атома легкого элемента при внедрении в металлы и оценивается число связанных электронов около ядра внедренного атома.

Предположим, что ядро примесного атома заэкранировано в металле сначала свободными электронами. Затем примесь захватываются по-одному электроны на дискретные энергетические уровни самосогласованного потенциала, образующегося после каждого захвата. Максимально возможное число локализованных у примесного ядра электронов можно оценить, сопоставив энергии ионизации многократно ионизованных атомов интересующих нас элементов в вакууме с потенциалом отталкивания свободного электрона от электронного облака, экранирующего заряд соответствующей примеси в металле.

Таблица 1

Эле- менты	Z	ϵ^{sc}	I											
H	1	200	100	II										
He	2	100	100	45,2	III									
Li	3	66,6	100	62,0	4,40	IV								
Be	4	50,0	100	70,5	8,35	4,26	V							
B	5	40,0	100	75,5	11,6	7,53	2,40	VI						
C	6	33,3	100	85,8	14,1	10,5	5,35	2,46	VII					
N	7	28,6	100	82,0	15,2	12,1	7,45	4,60	2,7	VIII				
O	8	25,0	100	85,0	15,8	11,7	9,25	6,50	4,2	1,7	IX			
F	9	22,0	100	90,0	17,0	14,3	10,3	7,90	5,7	3,2	1,6	X		
Ne	10	20,0	100	95,0	18,0	16,0	11,6	9,30	7,1	4,7	3,0	1,6		

В табл. 1 приведены потенциалы всех ступеней ионизации атомов легких элементов в вакууме, выраженные в характерных для атома с данным Z энергетических единицах $Z^2 Ry \cdot 10^{-2}$. Экспериментальные значения потенциалов ионизации ϵ^i заимствованы из наиболее полного источника (2). Отсутствующие в нем значения потенциалов ионизации $\epsilon_{FII}^i, \epsilon_{FIII}^i$,

$\epsilon_{\text{NeII}}^i - \epsilon_{\text{NeIV}}^i$ получены экстраполяцией имеющихся данных. В отдельном столбце приводятся значения $\epsilon^{sc} = 200/Z$ — энергии электростатического отталкивания электронного облака от экранирующего заряд ядра примеси на расстоянии от ядра, равном длине экранирования D .

Характерные для металлов величины D в единицах боровского радиуса лежат в пределах 0,9–1,5. Оценка ϵ^{sc} дана для случая $D = 1$. Это значение близко к величине длины экранирования в меди и других благородных металлах. Критерием того, что при внедрении атома в металлы электрон остается локализованным около ядра, может служить, очевидно, условие $\epsilon^i > \epsilon^{sc}$. При этом из табл. 1 легко видеть, что атомы внедрения с зарядовым числом ядра $Z < 10$ в металлах удерживают в связанном состоянии электроны, как правило, лишь на $1s$ -орбите.

Следующим за $1s$ -дискретным уровнем в самосогласованном поле примеси будет связанное состояние также с равным нулю орбитальным моментом, так как экранирование кулоновского поля примесного ядра усиливает эффекты центробежного отталкивания и состояния с отличным от нуля орбитальным моментом в большей степени выталкиваются из потенциальной ямы, следовательно, и лежит выше $2s$ -уровня. Это подтверждается многочисленными расчетами дискретного энергетического спектра экранированного кулоновского потенциала различных модификаций (см., например, (3)).

Переходя к оценке величины заряда примесного ядра, обладающего в металлах связанными электронами на $2s$ -орбите, отметим, что детальный теоретический анализ формы самосогласованного потенциала электронов около дефекта для реалистической модели примеси внедрения в металлах представляет в настоящее время трудную задачу. Однако, как известно, число дискретных уровней в потенциале не определяется его формой. Поэтому для проведения оценок примем, что самосогласованная потенциальная функция электронов для примесного $2s$ -состояния осуществляется в виде сферической прямоугольной ямы с радиусом, равным длине экранирования D , и потенциалом внутри сферы, равным среднему значению кулоновского потенциала примесного иона $\frac{3(Z-2)}{2D}$ (ат. ед.). Соответствующий дну зоны проводимости потенциал вне пределов сферы полагаем равным нулю.

Используя условие образования дискретного $2s$ -уровня в сферической прямоугольной яме (4), приходим к неравенству для зарядового числа атомного ядра примеси в различных металлах

$$Z > \frac{3}{4D} \pi^2 + 2 \approx 7 - 10, \quad (1)$$

имеющей связанные электроны на $2s$ -орбите.

При получении выражения (1) учитывалось только электростатическое отталкивание электронов от заполненной $1s$ -оболочки примесного атома. Однако эффективность отталкивания от заполненной оболочки фактически много больше вследствие корреляций, налагаемых принципом Паули, которые можно учесть, например, посредством метода псевдопотенциалов (5). Поэтому в неравенстве (1) числа справа следовало бы несколько увеличить. Тем не менее, уже соотношение (1) показывает, что атомы первых элементов таблицы Менделеева (до азота), внедренные в металлы, имеют не более двух связанных около ядра электронов на $1s$ -уровне. Остальные электроны, компенсирующие заряд ядра примесного атома, имеют состояния в квазинепрерывном спектре металлического твердого раствора.

Внедренные в металлы атомы кислорода, фтора и неона ($Z = 8-10$) — при переходе от переходных металлов с высокой плотностью свободных электронов к металлам благородным и щелочным с последовательно уменьшающейся плотностью электронов проводимости — могут захватывать электроны и на $2s$ -орбиту. Как можно заметить из табл. 1, кулоновское оттал-

живание и корреляционные эффекты между связанными электронами этих примесных атомов способны привести к ситуации, когда на $2s$ -уровне атомов O, F и Ne в металлах имеется только один электрон, обуславливающий парамагнитный момент примеси из-за нескомпенсированного электронного спина. Примесь атома неона в металлах с низкой плотностью свободных электронов, кроме того, может иметь заполненное и двумя электронами $2s$ -состояние. Атом гелия, внедренный в металлы, также, по-видимому, обладает парамагнитным моментом, имея только один связанный электрон на $1s$ -уровне.

Своеобразная электронная структура возникает около ядра атома водорода в металлах. Интенсивность экранированного поля протона достаточна для удержания одного или двух электронов в связанном $1s$ -состоянии. При этом область локализации электрона на дискретном уровне, как правило, превышает пределы первых координационных сфер с центром на примеси.

Радиус действия самосогласованного потенциала существенно меньше орбиты связанного электрона, что типично для мелких уровней в короткодействующих потенциалах. Так, принимая в качестве самосогласованного поля около протона в меди дебаевский потенциал с параметром экранирования $D = 1$, будем иметь энергию связанного состояния $\epsilon = 0,01$ ат. ед. ⁽⁶⁾. Величина радиуса орбиты $R = (2\epsilon)^{-1/2} \approx 7$. Между тем радиус первой координационной сферы относительно центра октаэдрической позиции, в которой находится протон, равен 3,5. При выполнении условия $R \gg D$, где длина экранирования D также характеризует и протяженность взаимодействия между электронами в металлах, в связанном около протона состоянии на $1s$ -уровне будут находиться два электрона с противоположным направлением спинов, так как корреляция в движении этих электронов на расстоянии много меньше размеров орбиты исключает положительный вклад в энергию от их взаимодействия, который мог бы привести к делокализации одного из электронов.

Автор выражает искреннюю благодарность Л. П. Питаевскому, М. И. Каганову, К. П. Гурову за полезные обсуждения и Р. Я. Кучерову за интерес к работе.

Поступило
18 V 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Дж. Займап, Принципы теории твердого тела, М., 1966. ² А. Р. Стриганов, Н. С. Свентичкий, Таблицы спектральных линий нейтральных и ионизованных атомов, М., 1966. ³ С. A. Rouze, Phys. Rev., 159, 41 (1967). ⁴ Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Квантовая механика, М., 1963. ⁵ У. Харрисон, Псевдопотенциалы в теории металлов, М., 1968. ⁶ F. J. Rogers, H. G. Graboske jr., D. J. Harwood, Phys. Rev., A1, 1577 (1970).