



УДК 533.9

**KNIGHT SHIFT IN ALKALI METALS IN THE REGION  
OF THE METAL-NON-METAL TRANSITION****ЗСУВ НАЙТА В ЛУЖНИХ МЕТАЛАХ В ОБЛАСТІ ПЕРЕХОДУ МЕТАЛ-НЕМЕТАЛ****Dudyk M.V. / Дудик М.В.***Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor / к.ф.-м.н., доц.*

ORCID: 0000-0002-1399-6367

*Pavlo Tychyna Uman State Pedagogical University,**Uman, Sadova, 2, 20301**Уманський державний педагогічний університет імені Павла Тичини,**Умань, Садова, 2, 20301*

**Анотація.** В статті розвинуто метод розрахунку зсуву Найта в лужних металах в області переходу метал-неметал, який базується на врахуванні процесів локалізації електронів провідності на іонах при розширенні металів у прикритичній області. Виконані числові розрахунки показали наявність значного зменшення зсуву Найта в рідкому цезії в області фазового переходу з рідкого стану в газоподібний у якісній узгодженості з експериментальними даними.

**Ключові слова:** зсув Найта, лужні метали, перехід метал – неметал.

**Вступ.**

У зовнішньому постійному магнітному полі енергетичний спектр атомних ядер внаслідок взаємодії з ним власного магнітного моменту розщеплюється на ряд еквідистантних рівнів, аналогічно до простого ефекту Зеемана в атомах. На це зовнішнє поле накладається також магнітне поле електронів атомів, причому вклад в нього даватимуть лише неспарені електрони з некомпенсованими спінами. Це приводить до додаткового зміщення енергетичних рівнів ядер, що проявляється у зсуві Найта, тобто у зсуві резонансної частоти при ядерному магнітному резонансі [5].

У речовині зсув Найта обумовлений електронами провідності та неспареними валентними електронами атомів. Він залежить від значень електронних хвильових функцій в ядрі і може служити засобом дослідження енергетичного розподілу електронів. В цьому аспекті особливий інтерес до зсуву Найта з'являється в області таких станів речовини, де відбувається кардинальна перебудова енергетичного спектру електронної підсистеми, зокрема, в області переходу метал-неметал [11]. Експериментальні дослідження зсуву Найта у ртуті і лужних металів виявили в цій області різке його зменшення при розширенні вказаних речовин [10, 14, 15]. В ртуті це явище пояснюється локалізацією електронів провідності на однократно іонізованих атомах ртуті [3, 13], в результаті чого відбувається спарювання спінів обох валентних електронів. В той же час у випадку одновалентних лужних металів при утворенні зв'язаного стану електронів провідності з іонами такого спарювання спінів не відбувається, тому у зсуві Найта спостерігаються лише кількісні зміни, пов'язані з відмінністю вкладів у електронне магнітне поле зв'язаних і вільних станів [9] та величиною ступеня іонізації, а також з можливим спарюванням спінів електронів в результаті утворення димерів та більш складних структурних елементів, роль яких в області переходу метал-неметал незначна.



Метою даної роботи є розробка теорії та проведення кількісних розрахунків зсуву Найта в лужних металах для різних значень температури і густини в області переходу метал-неметал.

### Основной текст.

Зсув Найта характеризується відношенням електронного магнітного поля  $\Delta H_e$ , індукованого зовнішнім магнітним полем  $H_0$ , до величини останнього:

$$K = \frac{\Delta H_e}{H_0}. \quad (1)$$

Для знаходження електронного магнітного поля  $\Delta H_e$  обчислимо енергію спін-спінової взаємодії ядра з електронами у першому наближенні теорії збурень, яка визначається за формулою [5]

$$\Delta \varepsilon = \frac{16\pi}{3} \mu_B \mu_n \sum_{\varepsilon, s} |\psi_{\varepsilon, s}(0)|^2 m_s p_{\varepsilon s}, \quad (2)$$

де  $\mu_B$  і  $\mu_n$  – магнітні моменти електрона та ядра відповідно,  $m_s = \pm 1/2$  – магнітне спінове квантове число електрона у стані з хвильовою функцією  $\psi_{\varepsilon, s}$  для проекції спіну електрона на виділену вісь (напрямок  $\vec{H}_0$ ),  $p_{\varepsilon s}$  – фактор заповнення стану  $\psi_{\varepsilon, s}$ :  $p_{\varepsilon s} = 0$  для вільного і  $p_{\varepsilon s} = 1$  для зайнятого стану. Підсумовування в (2) здійснюється за обома можливими орієнтаціям спіну  $\vec{s}$  відносно зовнішнього магнітного поля та за неперервним спектром енергії вільних електронів і дискретними рівнями валентних електронів. Оскільки спін-спінова взаємодія ядра з електронами має контактний характер, то в (2) входить значення хвильової функції в центрі ядра (при  $r = 0$ ).

Порівнюючи (2) з виразом для енергії взаємодії ядра з електронним магнітним полем  $\Delta \varepsilon = -\vec{\mu}_n \cdot \Delta \vec{H}_e$  і нехтуючи у першому наближенні зміною хвильової функції електрона в магнітному полі, отримаємо після усереднення за всіма електронними станами при заданій температурі:

$$\Delta H_e = -\frac{8\pi}{3} \mu_B \sum_{\varepsilon} |\psi_{\varepsilon}(0)|^2 [f_0(\varepsilon + \mu_B H_0, \mu) - f_0(\varepsilon - \mu_B H_0, \mu)], \quad (3)$$

де  $f_0(\varepsilon, \mu) = \{1 + \exp[\beta(\varepsilon - \mu)]\}^{-1}$  – рівноважна функція розподілу Фермі,  $\beta = \frac{1}{k_B T}$ ,

$k_B$  – стала Больцмана,  $T$  – температура,  $\mu$  – хімічний потенціал електронів. Вважаючи зовнішнє магнітне поле достатньо слабким, розвинемо функцію розподілу Фермі  $f_0(\varepsilon, s)$  в (3) в ряд за степенями  $H_0$ :

$$f_0(\varepsilon \pm \mu_B H_0, \mu) \approx f_0(\varepsilon, \mu) \pm \mu_B H_0 \frac{\partial f_0(\varepsilon, \mu)}{\partial \varepsilon},$$

що з урахуванням співвідношення

$$\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} = -\beta f_0(1 - f_0)$$

приводить до наступної формули для зсуву Найта:



$$K = \frac{16\pi}{3} \beta \mu_B^2 \sum_{\varepsilon} |\psi_{\varepsilon}(0)|^2 f_0(\varepsilon, \mu) (1 - f_0(\varepsilon, \mu)). \quad (4)$$

Зсув Найта (4) в області переходу метал-неметал міститиме вклади зв'язаних електронів з енергією тільки основного  $s$ -стану  $E_0$  (збуджені стани в цій області неможливі [4]) :

$$K_b = \frac{16\pi}{3} \beta \mu_B^2 |\psi_0(0)|^2 f_0(E_0, \mu) (1 - f_0(E_0, \mu)), \quad (5)$$

та вклади вільних електронів, які після переходу в (4) до інтегрування за енергією обчислюватимуться за формулою:

$$K_f = \frac{16\pi}{3n} \beta \mu_B^2 \int_0^{\infty} |\psi_{\varepsilon}(0)|^2 f_0(\varepsilon, \mu) (1 - f_0(\varepsilon, \mu)) \rho(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (6)$$

де  $\rho(\varepsilon)$  – питома одноелектронна густина станів. Останню в досліджуваній області можна представити у вигляді суми двох доданків, перший з яких відповідає ідеальному електронному газу, а другий пов'язаний з розсіянням електронів на іонах, що мають концентрацію  $n$  [4]:

$$\rho(\varepsilon) = \frac{(2\varepsilon m_0^3)^{1/2}}{\pi^2 \hbar^3} + \frac{2n}{\pi} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \frac{d\delta_l(\varepsilon)}{d\varepsilon}, \quad (7)$$

де  $m_0$  – маса електрона,  $l$  – орбітальне квантове число,  $\delta_l(\varepsilon)$  – фази розсіяння електрона на іоні. Фази розсіяння визначаються чисельно інтегруванням фазового рівняння [2]

$$\delta'_l(r) = -\frac{2m_0 V^{exp}(r)}{k\hbar^2} [\cos \delta_l(r) j_l(kr) - \sin \delta_l(r) n_l(kr)]^2 \quad (8)$$

як межа фазової функції  $\delta_l(r)$  при  $r \rightarrow \infty$ , де  $j_l(kr)$ ,  $n_l(kr)$  – функції Ріккати – Бесселя,  $V^{exp}(r)$  – екранований потенціал електрон-іонної взаємодії.

Неекранований потенціал  $V(r)$  електрон-іонної взаємодії вибираємо у вигляді псевдопотенціалу Хеллмана

$$V(r) = -\frac{e^2}{r} (1 - A e^{-\alpha r}), \quad (9)$$

параметри якого  $A$  і  $\alpha$  визначаються з умови рівності розрахованих і експериментальних значень енергій основного і збудженого станів ізолюваного атома [7]. Для урахування екранування при розрахунках енергії зв'язаного стану  $E_0$  і фаз розсіяння формфактор псевдопотенціалу (9) ділиться на діелектричну проникність речовини  $\varepsilon(q)$  з наступним зворотним перетворенням Фур'є до просторових координат. Для діелектричної проникності високотемпературної плазми лужних металів в прикритичній області, згідно з [4], обґрунтованим є використання адіабатичного наближення з малими  $q$ ,  $\varepsilon(q) = 1 + (qr_0)^2$ , де  $r_0$  – радіус екранування. Визначення радіуса екранування в частково іонізованій плазмі лужних металів виконано в [4].

Хвильова функція  $\psi_0(r)$  зв'язаного стану електрона в екранованому полі



іона визначається шляхом числового розв'язання рівняння Шредінгера одночасно з пошуком власних значень енергії  $E_0$  за методикою, описаною в [1, 4], тому обчислення  $\psi_0(0)$  не викликає проблем: задавши перед початком обчислення довільне ненульове дійсне значення  $\psi_0(0)$ , його необхідно лише наприкінці розрахунків перенормувати за масивом отриманих значень  $\psi_0(r)$ .

Правильно нормована хвильова функція вільного електрона з імпульсом  $p = \sqrt{2m_0\varepsilon}$  і орбітальним та магнітним квантовими числами  $l$  і  $m$ , який розсіюється екранованим потенціальним полем іона, може бути виражена в сферичних координатах  $(r, \theta, \varphi)$  через функцію Йоста  $F_l(p)$  і регулярний розв'язок рівняння Шредінгера  $\Phi_{lp}(r)$  з потенціалом  $V^{exp}(r)$  за формулою [6]:

$$\psi_\varepsilon(\vec{r}) \equiv \Psi_{plm}(r, \theta, \varphi) = i^l \left( \frac{2m_0}{\pi p} \right)^{1/2} \frac{\Phi_{lp}(r)}{F_l(p)r} Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (10)$$

де  $Y_{lm}(\theta, \varphi)$  – сферичні функції. Враховуючи асимптотичну поведінку регулярного розв'язку при  $r \rightarrow 0$ :

$$\Phi_{lp}(r) \xrightarrow{r \rightarrow 0} \frac{(pr)^{l+1}}{(2l+1)!!} [1 + o(p^2 r^2)],$$

знайдемо з (10)

$$|\psi_\varepsilon(0)|^2 = \frac{m_0 p}{2\pi^2 |F_0(p)|^2}. \quad (11)$$

Функція Йоста  $F_0(p)$  (або  $F_0(k)$ , де  $k = p / \hbar$  – хвильове число) є значенням у початку координат розв'язку Йоста  $F_0(k, 0)$  рівняння Шредінгера

$$\frac{d^2 F_0(k, r)}{dr^2} + k^2 F_0(k, r) = \frac{2m_0}{\hbar^2} V^{exp}(r) F_0(k, r), \quad (12)$$

тому числовий розв'язок цього рівняння з урахуванням асимптотичної поведінки  $F_0(k, r) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} e^{-ikr}$  дозволяє визначити  $|\psi_\varepsilon(0)|^2$  і провести відповідне інтегрування в (6).

Числовий розрахунок зсуву Найта за формулами (5)-(6) здійснюється за наступним алгоритмом. Спочатку шляхом числового розв'язання рівняння Шредінгера для електрона в полі екранованого псевдопотенціала Хеллмана для заданого радіуса екранування  $r_0$  визначається енергія основного стану атома  $E_0$  і значення хвильової функції  $\psi_0(0)$  у цьому стані. Методика знаходження  $E_0$  базується на вимозі, що хвильова функція основного стану, по-перше, на нескінченності обертається в 0 (на практиці при розрахунках – на достатньо великій відстані, що значно перевищує розміри атома і радіус екранування); по-друге, не змінює знаку на інтервалі інтегрування.

Наступним кроком є розрахунок фазової функції  $\delta_l(r)$  шляхом числового розв'язку рівняння (8) та визначення за її значеннями фаз розсіяння  $\delta_l(\varepsilon)$  електрона на іоні.

Знайдені для заданого  $r_0$  значення  $E_0$  і  $\delta_l(\varepsilon)$  підставляються у отримані в [4]



вирази для концентрації іонів і радіуса екранування:

$$n = \frac{\int_0^{\infty} (2\epsilon m_0^3)^{1/2} f_0(\epsilon, \mu) d\epsilon / \pi^2 \hbar^3}{1 - f_0(E_0, \mu) - \frac{2}{\pi} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \int_0^{\infty} f_0(\epsilon, \mu) d\delta_l(\epsilon)},$$

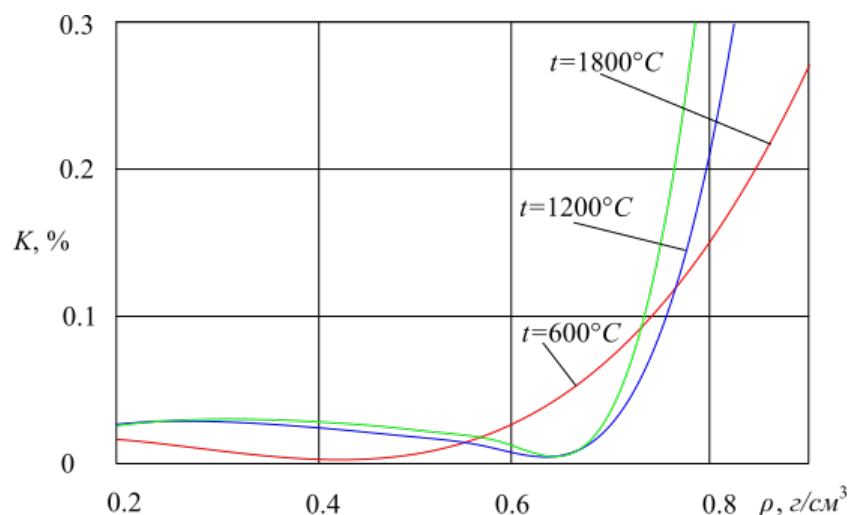
$$r_0^{-2} = 4\pi e^2 \beta n \left[ 1 - f_0^2(E_0, \mu) - \frac{2}{\pi} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \int_0^{\infty} f_0^2(\epsilon, \mu) d\delta_l(\epsilon) \right] - \frac{4e^2 \beta}{\pi \hbar^3} \int_0^{\infty} (2\epsilon m_0^3)^{1/2} f_0(\epsilon, \mu) d\epsilon,$$

які при заданих значеннях значення радіуса екранування  $r_0$  і температури  $T$  служать системою трансцендентних рівнянь для чисельного розрахунку відповідних їм хімічного потенціалу  $\mu$  електронної підсистеми та концентрації частинок  $n$ . Внаслідок електронейтральності речовини і одновалентності лужних металів частинок  $n$  є одночасно концентрацією і електронів, і іонів, та дозволяє знайти у даному стані густину речовини. В [4] описаний алгоритм використано для дослідження залежності енергії основного стану атома цезію від густини і температури та розрахунку електропровідності і питомої парамагнітної сприйнятливості цезію в рідкій фазі вздовж кривої співіснування рідина – пар.

Продовжуючи приведенний вище алгоритм, розраховуємо за формулами (11)-(12) величину хвильової функції вільних електронів  $\psi_\epsilon(0)$  у центрі ядра. Знайдених на даному етапі величин вже достатньо для визначення за формулами (5)-(6) загального зсуву Найта  $K=K_b+K_f$  як суми вкладів локалізованих і вільних електронів з урахуванням розсіювання останніх іонами.

Проілюструємо ефективність розвинутого методу на прикладі рідкого цезію. Критичні температура і густина  $^{133}\text{Cs}$  згідно [11] складають  $t_c \approx 1657^\circ\text{C}$  і  $\rho \approx 0,37 \text{ г/см}^3$  (в дійсності, згідно з різними експериментальними даними [8], ці значення мають значний розкид). На Рис. 1 представлено результати розрахунків зсуву Найта в  $^{133}\text{Cs}$  для деяких значень температури.

Порівняння отриманих значень зсуву Найта з експериментальними [10, 14] демонструє їх близькість за порядком величини. Аналіз графіків ізотерм зсуву Найта показує, що в при критичній області ( $1200^\circ\text{C} < t < 1800^\circ\text{C}$ ) зсув Найта зазнає різкого зменшення при зменшенні густини цезію, що узгоджується з переходом "метал-неметал" у цій області [11, 12].



**Рис. 1. Ізотерми зсуву Найта в рідкому цезії в прикритичній області**

### Висновки.

Запропонована методика обчислення зсуву Найта в лужних металах в області переходу метал-неметал. Виконано числовий розрахунок зсуву Найта в рідкому цезії в області переходу метал-неметал. Здійснено дослідження залежності зсуву Найта в рідкому цезії в прикритичній області від температури і густини. Виявлено швидке зменшення зсуву Найта в області переходу метал-неметал. Отримано узгодженість за порядком величини розрахованих значень зсуву Найта з експериментальними.

### Література:

1. Адамян В.М., Волянская О.О., Дудик М.В., Рёпке Г. Дебаевское экранирование в плотной водородоподобной плазме. *Физика плазмы*. 1991. **17** (3). С.389-394.
2. Бабилов В.В. Метод фазовых функций в квантовой механике. М.: Наука, 1988.
3. Дудик М.В. Локализация электронов проводимости в жидкой ртути в прикритической области. *Укр. физ. журн.* 1986. **31**(4). С.549–551.
4. Дудик М.В. Электрофизические свойства щелочных металлов в прикритической области. *Укр. физ. журн.* 1990. **35** (11). С. 1694–1700.
5. Сликтер Ч. Основы теории магнитного резонанса. М.: Мир, 1981.
6. Тейлор Дж. Теория рассеяния. М.: Мир, 1975.
7. Эбелинг В., Крефт В., Кремп Д. Теория связанных состояний и ионизационного равновесия в плазме и твердом теле. М.: Мир, 1979.
8. Alchagirov V. B., Karamurzov B. S., Kalazhokov Kh. Kh., Kokov Z. A., Kyasova O. Kh. Estimation of the critical temperatures of alkaline metals on the basis of specified data on surface tension polytherms. *J. Phys.: Conf. Ser.* 2019. **1147**: 012004.
9. Amah A. N., Ahemen I., Arumona A.E. Magnetic property (Knight shift) calculation of liquid alkali metals using model pseudopotential. *North Asian International Research Journal of Sciences, Engineering & I.T.* 2017. **3** (4). P. 3–8.





10. El-Hanany U., Brennert G.F., Warren W.W., jr. Enhanced paramagnetism and spin fluctuations in expanded liquid cesium. *Phys. Rev.* 1983. **50** (7). P.540–544.

11. Hensel F., Uchtman H. The metal-insulator transition in expanded fluid metals. *Annu. Rev. Phys. Chem.* 1989. **40**. P. 61–83.

12. Hensel F., Warren W. W. Fluid metals. Princeton, NJ: Princeton University Press. 2000.

13. Kentaro Kobayashi, Takuya Sekikawa, Kenji Maruyama. A study of extended-to-Localized transition of electronic states of fluid mercury around the metal-to-insulator transition region using the framework of multifractal analysis. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2020. **553** (4): 120468.

14. Warren W.W., jr., Brennert G.F., El-Hanany U. NMR investigation of the electronic structure of expanded liquid cesium. *Phys. Rev.* 1989. **B39** (7). P.4038–4050.

15. Warren W.W., jr., Hensel F. Knight shift and dielectric anomaly in fluid mercury. *Phys. Rev.* 1992. **B26** (10). P. 5980–5982.

**Abstract.** *The article develops a method for calculating the Knight shift in alkali metals in the region of the metal – non-metal transition, which is based on taking into account the localization processes of conduction electrons on ions during the expansion of metals in the subcritical region. The performed numerical calculations showed the existence of a significant reduction of the Knight shift in liquid cesium in the region of the phase transition from the liquid state to the gaseous state, in qualitative agreement with the experimental data.*

**Key words:** *Knight shift, alkali metals, metal – non-metal transition.*

Стаття надіслана: 17.11.2023 р.

© Дудик М.В.