

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

539[.183.3+.184.5]

МЕЖОБОЛОЧЕЧНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В АТОМАХ***М. Я. Амусья, В. К. Иванов*****СОДЕРЖАНИЕ**

1. Введение	185
2. Парциальные сечения ионизации атомов с заполненными оболочками	187
2.1. Определения амплитуды и сечения фотоионизации. 2.2. Влияние внутренних оболочек. 2.3. Влияние наружных оболочек. 2.4. Коллективизация ns -оболочек. 2.5. Ионизация быстрыми частицами. 2.6. Фотоионизация подуровней с $j = l \pm 1/2$.	
3. Парциальные сечения ионизации атомов с незамкнутыми оболочками	204
3.1. Специфика описания атомов с незамкнутыми оболочками. 3.2. Атомы с незамкнутыми ns - и np -оболочками. 3.3. Атомы с незамкнутыми nd - и nf -оболочками.	
4. Угловое распределение и поляризация фотоэлектронов	210
4.1. Угловое распределение фотоэлектронов. 4.2. Угловое распределение фотоэлектронов из ns -оболочек. 4.3. Особенности углового распределения фотоэлектронов в атомах с полузаполненными оболочками. 4.4. Поляризация фотоэлектронов. 4.5. Угловая анизотропия оже-электронов.	
5. Перестройка электронных оболочек	217
5.1. «Статическая» перестройка наружных электронных оболочек. 5.2. Распад вакансий и послестолкновительное взаимодействие. 5.3. Смешивание вакансий. Спектроскопический фактор. 5.4. «Теневые» уровни. Коллективизация оболочек.	
6. Заключение	223
6.1. Двукратная ионизация. 6.2. Фотоионизация возбужденных атомов. 6.3. Влияние наружных оболочек в ионах и молекулах. 6.4. Фотоионизация твердого тела.	
Список литературы	226

1. ВВЕДЕНИЕ

Вплоть до середины 60-х годов в изучении ионизации атомов преобладала одночастичная модель, основанная на представлении о независимом движении электронов в атоме¹⁻⁵. Простейший вариант одночастичной модели — водородоподобное приближение^{2,4} — рассматривает движение электронов в экранированном, но сохраняющем кулоновский характер поле ядра. Однако это приближение оказывается слишком грубым, давая значительную погрешность даже в описании положения уровней, на которых находятся атомные электроны.

Уточнение среднего поля, в котором осуществляется их независимое движение, привело к созданию наиболее совершенного варианта одночастичной модели — приближения самосогласованного поля Хартри — Фока^{1, 4, 5}. Последнее позволило добиться существенных успехов в описании структуры атома. В частности, в рамках приближения Хартри — Фока были получены весьма близкие к экспериментальным значениям полные энергии и потенциалы ионизации различных подоболочек. Удалось по меньшей мере полу-

количественно описать вероятности возбуждения и ионизации атомов (⁴ и ссылки там), а также энергий и другие характеристики возбужденных и ионизированных состояний.

В 60-е годы новые экспериментальные данные выявили ряд особенностей в спектрах поглощения и сечения ионизации, которые не находили объяснения в рамках одночастичных моделей, включая метод Хартри — Фока. Дальнейшее сопоставление эксперимента и наиболее точных расчетов того времени ^{4,6} показало необходимость выхода за рамки одночастичного приближения. Кроме того, метод Хартри — Фока в описании ионизации обладает, как оказалось, некоторыми внутренними недостатками, нарушая правила сумм, справедливые при описании атома с помощью точных волновых функций ⁵.

Выход за рамки приближения Хартри — Фока означает, по определению, учет многоэлектронных корреляций, вызванных той частью электрон-электронного взаимодействия, которой пренебрегается при определении самосогласованного среднего поля. Естественно учесть это взаимодействие, называемое иногда остаточным или непосредственным, сначала между электронами лишь одной оболочки *), поскольку последние хорошо отделены пространственно и энергетически. В применении к изучению процессов ионизации и возбуждения атомов корреляции были впервые успешно учтены в рамках приближения случайных фаз с обменом — ПСФО ⁷. В этих расчетах ⁷, а затем и с помощью других методов ⁸⁻¹¹ удалось, учтя остаточное взаимодействие между электронами ионизируемой оболочки, получить удовлетворительное согласие с экспериментальными данными по полным сечениям фотоионизации в области энергий квантов от порогов ионизации до нескольких сотен электронвольт. Оказалось, что остаточное взаимодействие между электронами существенно для всех наружных и промежуточных многоэлектронных оболочек p^6 , d^{10} , f^{14} , которые дают наибольший вклад в полное сечение фотоионизации.

Следующим этапом стал учет остаточного взаимодействия электронов, принадлежащих к различным оболочкам ^{12,13}. Это взаимодействие называется нами межоболочечным в отличие от упомянутого выше, которое далее имеется внутриоболочечным. Хотя атомные оболочки хорошо отделены друг от друга, учет связи электронов различных оболочек оказывается весьма важным в описании ряда динамических процессов в атоме. Наиболее сильно межоболочечное взаимодействие проявляется в сечениях ионизации малоэлектронных оболочек, полных сечениях ионизации у порогов внутренних оболочек, угловом распределении и поляризации фотоэлектронов, распаде вакансий во внутренних оболочках, в фотоэлектронных спектрах. Предсказание существенного воздействия многоэлектронных оболочек на малоэлектронные ^{12,13}, полной потери последними своей индивидуальности и, как следствие, их коллективизации послужило толчком к широкому экспериментальному и теоретическому исследованию проявлений межоболочечного взаимодействия.

К настоящему времени в этой области атомной физики выполнено большое количество работ, накоплен обширный материал, позволяющий выявить роль, основные черты проявления межоболочечного взаимодействия. Проведенные исследования показали, что оно существенно во всех атомах периодической системы.

Настоящий обзор посвящен изложению основных результатов, полученных в этом направлении за последние 15 лет. Основное внимание удалено тем динамическим процессам в атомах, в которых межоболочечное взаимодействие играет решающую роль и его проявления наиболее значительны. Энергетическая структура атомов при этом в обзоре практически не обсуждается,

*) Здесь и далее в настоящей статье под оболочкой понимается группа уровней с данным главным n и орбитальным l квантовыми числами.

поскольку роль межоболочечных корреляций в ее определении (в частности, энергий одноэлектронных уровней), как правило, меньше, чем при определении вероятностей переходов.

Учет взаимодействия между оболочками атома может быть осуществлен с помощью ряда теоретических методов (см. обзор¹⁴). Широко распространены те из них, которые используют аппарат теории многих тел и применяют диаграммную технику¹⁵, т. е. ПСФО^{7,16} и многочастичную теорию возмущений (МТВ)^{17,18}. Основываясь на приближении Хартри — Фока как на нулевом приближении, аппарат теории многих тел позволяет представить механизм любого рассматриваемого процесса в наинизшем неисчезающем порядке теории возмущений по межэлектронному взаимодействию и представить поправки к нему в высших порядках.

В настоящем обзоре нами используется аппарат теории многих тел.

Для описания явлений, связанных с тонкой структурой уровней и поляризацией фотоэлектронов, необходимо учитывать релятивистские эффекты. Имеющиеся релятивистские варианты методов ПСФО¹⁹ и МТВ²⁰ существенно расширили область исследования межоболочечного взаимодействия (см. далее разделы 2.6, 4.2, 4.4).

Среди других подходов отметим традиционный в атомной физике метод наложения конфигураций и его различные модификации: многоконфигурационное приближение Хартри — Фока²¹, приближение R -матрицы⁹, метод переходных матриц²². В последнее время в атомных расчетах получило развитие приближение локальной плотности, заимствованное из теории неоднородного электронного газа. В исследовании атомов к хорошим результатам приводит вариант этого метода, учитывающий зависимость электронной плотности от времени в процессах ионизации и возбуждения, — так называемое зависящее от времени приближение локальной плотности²³. Часть перечисленных выше методов имеет и релятивистские обобщения^{24,25}.

Одновременно с развитием теоретических подходов в атомах, часто их опережая, значительно расширился фронт экспериментальных исследований²⁶. Этому способствовало появление новых мощных источников излучения сплошного спектра, прогресс в технике и методике экспериментальных измерений. Все это позволяет получать более надежные и детальные сведения о структуре атома.

В настоящем обзоре основное внимание уделено межоболочечным эффектам, проявляющимся в различных фотопроцессах, где они изучены в наибольшей степени и теоретически и экспериментально.

2. ПАРЦИАЛЬНЫЕ СЕЧЕНИЯ ИОНИЗАЦИИ АТОМОВ С ЗАПОЛНЕННЫМИ ОБОЛОЧКАМИ

2.1. Определения амплитуды и сечения фотопионизации

Рассмотрим амплитуду и сечение фотопионизации с учетом электронных корреляций. В разделе 2 и ниже будем пользоваться атомной системой единиц: $\hbar = m_e = e = 1$.

В области энергий квантов

$$\omega = kc \ll \frac{c}{R_{nl}},$$

где k — волновой вектор фотона, c — скорость света, R_{nl} — эффективный радиус ионизуемой оболочки, справедливо дипольное приближение. Оператор взаимодействия атомного электрона с электромагнитным полем в дипольном приближении обычно записывается в одной из двух эквивалентных форм — длины (r -форма) и скорости (v -форма). Соответствующие сечения фотоиони-

зации в одноэлектронном приближении имеют вид

$$\begin{aligned}\sigma_{im}^r(\omega) &= 4\pi^2\alpha\omega |\mathbf{e} \langle m | \mathbf{r} | i \rangle|^2, \\ \sigma_{im}^v(\omega) &= \frac{4\pi^2\alpha}{\omega} |\mathbf{e} \langle m | \hat{\nabla} | i \rangle|^2;\end{aligned}\quad (2.1)$$

здесь $\langle m | \mathbf{r} | i \rangle$ и $\langle m | \hat{\nabla} | i \rangle$ — амплитуды дипольных переходов электрона из оболочки i в состояние m , \mathbf{e} — вектор поляризации, $\alpha = 1/c \approx 1/137$, $\omega = E_m - E_i$ (E_m , E_i — энергии состояний $\langle m | \mathbf{u} | i \rangle$).

При учете остаточного взаимодействия вместо дипольных матричных элементов $\langle m | \mathbf{r} | i \rangle$ и $\langle m | \hat{\nabla} | i \rangle$ подставляются матричные элементы, учитывающие электронные корреляции, к примеру в приближении ПСФО¹⁶ или МТВ¹⁷.

Электроны каждой оболочки с квантовыми числами n и l могут совершать дипольные переходы $nl \rightarrow n'l \pm 1$ в свободные состояния дискретного и сплошного спектров. Тот переход, который вносит главный вклад в полное сечение фотоионизации в данной области энергий, называется «сильным», остальные — «слабыми». Вероятность фотоионизации оболочек, обладающих «сильными» переходами, существенно изменяется при учете взаимодействия между электронами данной оболочки^{7,16}, то есть для них велики внутриоболочечные корреляции, тогда как для оболочек со «слабыми» переходами роль этих корреляций обычно невелика.

Внутриоболочечное взаимодействие в рамках ПСФО учитывается решением интегрального уравнения для амплитуды фотоперехода $n_1 l_1 \rightarrow el$ (e — энергия выбитого электрона):

$$\begin{aligned}\langle el | \hat{D}(\omega) | n_1 l_1 \rangle &= \langle el | \hat{d} | n_1 l_1 \rangle + \\ &+ \left(\sum, \int \right)_{\epsilon', l'} \left(\frac{\langle \epsilon' l' | \hat{D}(\omega) | n_1 l_1 \rangle \langle n_1 l_1, el | \hat{U} | \epsilon' l', n_1 l_1 \rangle}{\omega - \epsilon' + E_{n_1 l_1} + i\delta} - \right. \\ &\quad \left. - \frac{\langle n_1 l_1 | \hat{D}(\omega) | \epsilon' l' \rangle \langle \epsilon' l', el | \hat{U} | n_1 l_1, n_1 l_1 \rangle}{\omega + \epsilon' - E_{n_1 l_1} - i\delta} \right)_{\delta \rightarrow 0},\end{aligned}\quad (2.2)$$

где $\langle | \hat{d} | \rangle$ — дипольный матричный элемент, вычисленный с волновыми функциями Хартри — Фока (в r - или ∇ -форме), $\langle | \hat{D}(\omega) | \rangle$ — дипольный матричный элемент с учетом внутриоболочечного взаимодействия, $E_{n_1 l_1}$ — энергия электрона в $n_1 l_1$ -оболочке, $\langle n_1 l_1, el | \hat{U} | \epsilon' l', n_1 l_1 \rangle$ — дипольная компонента взаимодействия между электронами одной оболочки, совершающими дипольные переходы $n_1 l_1 \rightarrow el, \epsilon' l'$. Последний матричный элемент определяется разностью прямого и обменного кулоновских матричных элементов:

$$\begin{aligned}\langle n_1 l_1, el | \hat{U} | \epsilon' l', n_1 l_1 \rangle &= \langle n_1 l_1, el | \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_1|} | \epsilon' l', n_1 l_1 \rangle - \\ &- \langle n_1 l_1, el | \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_1|} | n_1 l_1, \epsilon' l' \rangle.\end{aligned}\quad (2.3)$$

Символ $(\sum, \int)_{\epsilon', l'}$ в (2.2) обозначает суммирование по всем квантовым числам промежуточного состояния (в том числе интегрирование по энергии ϵ' в сплошном спектре). Для каждой оболочки, за исключением s -оболочек, находятся два дипольных матричных элемента $\langle el \pm 1 | \hat{D}(\omega) | nl \rangle$, которые при подстановке в (2.1) вместо одночастичных амплитуд определяют парциальные сечения фотоионизации.

Метод ПСФО учитывает только часть остаточного взаимодействия между электронами данной оболочки. На диаграммном языке уравнение (2.2) может быть записано в следующем виде:

$$D(\omega) | n_1 l_1 \rangle = d | n_1 l_1 \rangle + D(\omega) | n_1 l_1 \rangle \xrightarrow{\text{---}} , \quad (2.4)$$

где штриховая линия обозначает квант внешнего поля, линия со стрелкой: направо (налево) — частицу, т. е. электрон в возбужденном состоянии (дырку, т. е. оставной электрон атома), а волнистая линия обозначает взаимодействие $\left\langle \left| \frac{1}{r-r_1} \right| \right\rangle$ между электронами. Расчеты по теории возмущений⁸ вплоть до четвертого порядка показали, что именно члены ряда (2.4) дают основной вклад в амплитуду. Физически в рамках ПСФО помимо непосредственного воздействия фотона на данный электрон учитывается малое изменение среднего самосогласованного поля за счет поглощения фотона другими электронами оболочки.

Внутриоболочечные корреляции необходимо учитывать при описании полных сечений фотоионизации, поскольку последние определяются «сильными» переходами. Так, учет внутриоболочечного взаимодействия для np^6 и nd^{10} -электронов позволил объяснить поведение сечений фотоионизации сначала атомов благородных газов: Ne, Ar, Kr, Xe⁷, а затем и ряда других атомов^{14,16,26}.

Для «слабых» переходов в наружных и промежуточных оболочках роль внутриоболочечных корреляций обычно невелика. В этих случаях в дальнейшем мы будем ограничиваться приведением результатов лишь одночастичных хартри-фоковских расчетов, подразумевая, что учет внутриоболочечного взаимодействия приводит к близким результатам. Однако для «слабых» переходов оказывается весьма значительным влияние соседних, обладающих «сильными» переходами, оболочек. Изучение парциальных сечений фотоионизации оболочек со «слабыми» переходами позволяет установить общие черты межоболочечного взаимодействия.

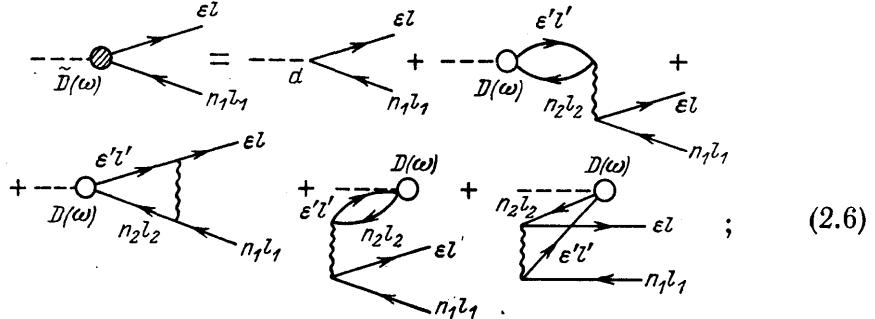
Запишем амплитуду одноэлектронной фотоионизации оболочки $n_1 l_1$ с переходом в состояние el в виде двух слагаемых:

$$\langle el | \hat{D}(\omega) | n_1 l_1 \rangle = \langle el | \hat{d} | n_1 l_1 \rangle + \langle el | \hat{D}^R(\omega) | n_1 l_1 \rangle; \quad (2.5)$$

здесь первое слагаемое описывает прямой переход электрона из оболочки за счет поглощения кванта электромагнитного поля одним из ее электронов. Это может быть амплитуда, полученная в приближении Хартри — Фока или с учетом внутриоболочечных корреляций, если они велики. Второе слагаемое — межоболочечная корреляционная амплитуда — описывает влияние других оболочек атома на ионизацию рассматриваемой.

В большинстве случаев можно ограничиться первым порядком теории возмущений по остаточному взаимодействию между электронами, принадлежащими разным оболочкам. Для простоты пренебрегаем пока вкладом внут-

риоболочечных корреляций для слабого перехода. В этом приближении полная амплитуда фотоперехода $n_1 l_1 \rightarrow e l$ может быть графически записана в виде



здесь каждый незаштрихованный блок соответствует амплитуде $n_2 l_2 \rightarrow \epsilon' l'$ -перехода с учетом внутриоболочечных корреляций, определяемой из (2.4), а волнистая линия — кулоновскому взаимодействию между электронами разных оболочек. Четыре последних слагаемых в (2.6) составляют $\langle | \hat{D}^k(\omega) | \rangle$ межоболочечную корреляционную амплитуду. Она учитывает сложный, по сравнению с описываемым первым слагаемым в (2.5) и (2.6), процесс ионизации или возбуждения: падающий γ -квант поглощается вначале $n_2 l_2$ -оболочкой ($n_1 \neq n_2$ и $l_1 \neq l_2$) с образованием реального или виртуального промежуточного состояния $n_2 l_2 \rightarrow \epsilon' l'$, а затем за счет взаимодействия между разными оболочками энергия кванта передается электронам $n_1 l_1$ -оболочки. Аналитическое выражение для корреляционной амплитуды в первом порядке по межоболочечному взаимодействию имеет вид

$$\begin{aligned} \langle el | \hat{D}^k(\omega) | n_1 l_1 \rangle = \\ = & \sum_{n_2, l_2} \left(\sum, \int \right)_{\epsilon', l'} \left(\frac{\langle \epsilon' l' | \hat{D}(\omega) | n_2 l_2 \rangle \langle n_2 l_2, el | \hat{U} | \epsilon' l', n_1 l_1 \rangle}{\omega - \epsilon' + E_{n_2 l_2} + i\delta} - \right. \\ & \left. - \frac{\langle n_2 l_2 | \hat{D}(\omega) | \epsilon' l' \rangle \langle \epsilon' l', el | \hat{U} | n_2 l_2, n_1 l_1 \rangle}{\omega + \epsilon' - E_{n_2 l_2} - i\delta} \right)_{\delta \rightarrow 0}; \end{aligned} \quad (2.7)$$

здесь матричный элемент межоболочечного взаимодействия

$$\langle n_2 l_2, el | \hat{U} | \epsilon' l', n_1 l_1 \rangle (n_1 \neq n_2, l_1 \neq l_2)$$

определяется согласно (2.3) суммой прямого и обменного матричных элементов. Если ограничиться учетом влияния лишь одной оболочки $n_2 l_2$, то суммирование по n_2 и l_2 в (2.7) не проводится.

Как правило, матричные элементы межоболочечного взаимодействия $\langle | \hat{U} | \rangle$ существенно меньше матричных элементов, определяющих взаимодействие между электронами внутри одной многоэлектронной оболочки с «сильным» переходом, и быстро убывают с ростом энергии. Поэтому, ограничиваясь первым порядком по межоболочечному взаимодействию, из уравнений (2.5)–(2.7) можно получить, что влияние соседней оболочки становится существенным при выполнении следующих условий:

1) Дипольный матричный элемент перехода из воздействующей оболочки должен быть достаточно большим:

$$| \langle \epsilon' l' | \hat{D}(\omega) | n_2 l_2 \rangle | \gg | \langle el | \hat{D}(\omega) | n_1 l_1 \rangle |. \quad (2.8)$$

2) Взаимодействующие оболочки должны быть близки или, по крайней мере, одного порядка по $E_{n_2 l_2} \sim E_{n_1 l_1}$, так как $\omega = \epsilon - E_{n_1 l_1}$ и матричные элементы имеют наибольшее значение при энергиях порядка потенциала ионизации.

Эти условия заведомо выполняются для наружных и промежуточных малоэлектронных оболочек, когда соседней оказывается многоэлектронная оболочка с «сильным» фотопереходом.

Целесообразно различать влияние наружной оболочки на ионизацию более глубокой и внутренней на ионизацию наружной. В силу различного проявления межоболочечного взаимодействия для этих случаев рассмотрим их отдельно. Отметим также, что уравнения (2.2)–(2.7) записаны для атомов с заполненными оболочками, поскольку они—более простые и удобные объекты для теоретического исследования.

2.2. Влияние внутренних оболочек

Рассмотрим влияние внутренних оболочек на фотоионизацию электронов из наружных. В этом случае условно можно выделить несколько областей различного проявления межоболочечных корреляций:

- 1) до порога ионизации внутренней оболочки, когда на ионизацию оказывают влияние лишь виртуальные возбуждения ее электронов;
- 2) при энергиях, больших ее потенциала ионизации (взаимодействие открытых каналов);
- 3) область энергий в окрестности дискретных возбуждений внутренней оболочки, которая в спектре поглощения проявляется в виде набора автономизационных резонансов.

В этом разделе ограничимся качественным рассмотрением первых двух областей.

Радиус наружной оболочки r_1 обычно значительно больше радиуса r_2 внутренней оболочки, а потенциал ионизации — много меньше. Поэтому выражения для амплитуды фотоионизации (2.5)–(2.7) упрощаются. Если различие между потенциалами ионизации наружной и внутренней оболочек велико, то обменным взаимодействием в $\langle | \hat{U} | \rangle$ можно пренебречь, а дипольная компонента кулоновского матричного элемента при $r_1 \gg r_2$ упрощается:

$$\langle n_2 l_2, \varepsilon l | \frac{1}{|r_1 - r_0|} | \varepsilon' l', n_1 l_1 \rangle \approx \langle n_2 l_2 | r_2 | \varepsilon' l' \rangle \langle \varepsilon l | \frac{r_1}{r_1^3} | n_1 l_1 \rangle. \quad (2.9)$$

Подставляя (2.9) в корреляционную амплитуду (2.7), полную амплитуду фотоионизации (2.6) можно записать в виде (в форме длины $\hat{d} = \mathbf{r}$)

$$\langle \varepsilon l | \hat{D}(\omega) | n_1 l_1 \rangle \approx \langle \varepsilon l | r_1 - \frac{r_1}{r_1^3} \alpha(\omega) | n_1 l_1 \rangle, \quad (2.10)$$

где $\alpha(\omega)$ — динамическая дипольная поляризуемость внутренних оболочек атома, определяемая соотношением¹⁶

$$\alpha(\omega) = 2 \left(\sum_{\varepsilon'}, \int_{l'} \right) \frac{\langle \varepsilon' l' | \hat{D}(\omega) | n_2 l_2 \rangle \langle n_2 l_2 | r_2 | \varepsilon' l' \rangle}{(\varepsilon' - E_{n_2 l_2})^2 - \omega^2} (\varepsilon' - E_{n_2 l_2}). \quad (2.11)$$

При малых энергиях ω , до порога ионизации оболочки $n_2 l_2$, зависимостью $\alpha(\omega)$ от частоты можно пренебречь и в (2.10) оставить статическую поляризуемость $\alpha = \alpha(0)$:

$$\langle \varepsilon l | \hat{D} | n_1 l_1 \rangle \approx \left\langle \varepsilon l \left| r_1 - \frac{\alpha}{r_1^3} r_1 \right| n_1 l_1 \right\rangle. \quad (2.12)$$

В таком виде дипольный матричный элемент впервые представлен в работе²⁷ и использовался для устранения расхождения между теоретическими и экспериментальными данными по суммам сил осцилляторов в щелочных металлах (подробнее о фотоионизации щелочных атомов см. раздел 3.2). Поскольку в наружных оболочках этих атомов находится по одному s -электрону, для них внутриоболочечные корреляции вообще отсутствуют.

Однако для описания зависимости сечения фотоионизации от ω учет статической поляризуемости явно недостаточен даже для ns -оболочек атомов щелочных металлов, не говоря уже о заполненных оболочках, поскольку взаимодействие между оболочками весьма сильно зависит от энергии. Кроме того, для многих атомов радиус внутренней оболочки, где динамическая поляризуемость существенно влияет на удаление наружного электрона, одного порядка с радиусом наружной. Поэтому формулы (2.10)–(2.12) могут быть использованы лишь для качественных оценок амплитуд.

Яркий пример влияния внутренней оболочки до порога ее ионизации дает поведение сечения фотоионизации наружных ns^2 -оболочек в атомах щелочно-земельных металлов. Для них выполняются условия (2.8): ближайшие

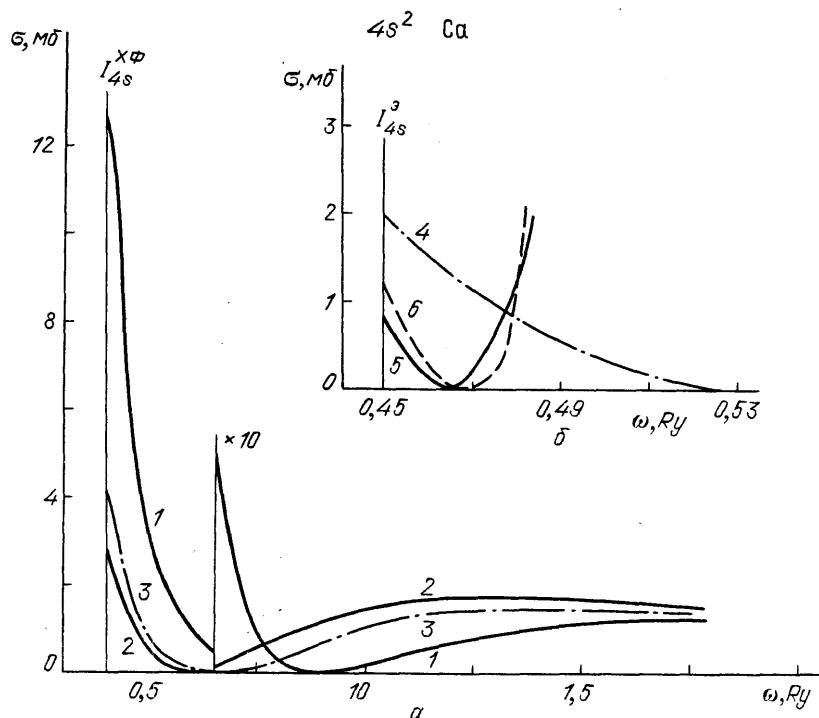


Рис. 1. Сечение фотоионизации $4s^2$ -оболочки Са.

Расчет: 1,2 — приближение Хартри-Фока σ_0^r и σ_0^V соответственно, 3 — ПСФО с учетом внутриоболочных корреляций, 4 — с учетом влияния Зр⁶-оболочки 13, 5 — с учетом влияния Зр⁶-оболочки и двухэлектронных резонансов 32. Эксперимент 29 — кривая δ. I_{XΦ} и I^θ — теоретический и экспериментальный пороги ионизации

по энергии к ns -электронам ($n = 1$) p^6 - или ($n = 1$) d^{10} -оболочки обладают сильными переходами в дискретный и сплошной спектры^{16, 18, 28}.

На рис. 1 представлены результаты различных расчетов сечений фотоионизации $4s^2$ -оболочки Са и экспериментальные данные²⁹ до порога ионизации Зр⁶-оболочки. Сечения, полученные в одноэлектронном приближении Хартри — Фока в формах «r» и «V» — σ_0^r и σ_0^V , — сильно отличаются от эксперимента и друг от друга. Для двух $4s$ -электронов существенным оказывается и внутриоболочечное взаимодействие: его учет приводит к сближению σ^r и σ^V , но в то же время отличие от опыта остается большим¹³. Воздействие внутренней Зр⁶-оболочки, которое в основном определяется дипольными переходами $3p \rightarrow 3d$, ed — на дискретный уровень и в сплошной спектр, — уменьшил сечение на пороге $4s^2$ в 2 раза. Учет этого влияния в различных расчетах^{13, 30} улучшал согласие с экспериментом, однако окончательного совпадения не дал. Как показали недавние экспериментальные³¹ и теоретические работы^{32, 33}, большую роль в формировании спектра фотопоглощения

$4s^2$ Ca, помимо межоболочечного взаимодействия, играют двухэлектронные дискретные возбуждения в самой $4s^2$ -оболочке. Последние, в особенности переход $4s^2 \rightarrow 3d5p$, обладают относительно большой силой осциллятора и расположены в непосредственной близости от порога однократной ионизации $4s^2$. Учет этих возбуждений, выходящий за рамки ПСФО, был проведен с помощью МТВ³². Было показано, что, интерферируя со сплошным спектром перехода $4s \rightarrow \epsilon p$, двухэлектронные возбуждения уменьшают сечение однократной фотоионизации на пороге (см. рис. 1,6).

При больших энергиях, вплоть до порога ионизации $3p^6$ -оболочки, в спектре фотопоглощения Ca доминируют автоионизационные резонансы, связанные с возбуждением $3p$ -электронов^{32,33}.

В атоме Zn основное влияние на сечение фотоионизации наружной $4s^2$ -оболочки оказывают $3d$ -электроны^{16,18}. Поведение сечения вблизи порога $4s$ в общих чертах аналогично σ_{4s} в Ca. Отметим только, что в Zn оба дипольных перехода из внутренней оболочки $3d \rightarrow ef$ и $3d \rightarrow \epsilon p$ оказывают примерно одинаковое воздействие на $4s$ -электроны. Это связано с тем, что, хотя $3d \rightarrow ef$ -переход — главный, максимум его сечения сдвинут в область больших энергий по сравнению с $3d \rightarrow \epsilon p$, где максимум приходится на пороговую область. Кроме того, сравнительно большими силами осцилляторов обладают переходы $3d \rightarrow mp$ ($m = 4, 5, \dots$), учет которых понижает сечение σ_{4s} в области порога $4s^2$ -оболочки и приводит к резонансной структуре при больших энергиях^{18,34}.

В более тяжелых щелочно-земельных элементах, таких, как Cd, Ba, Hg, ситуация для наружных ns^2 -оболочек оказывается подобной встречающейся в Ca и Zn: сечение фотоионизации σ_{ns} определяется внутриоболочечным взаимодействием и влиянием виртуальных возбуждений внутренней оболочки^{28,35–37}. Для более легких элементов Be, Mg межоболочечное взаимодействие значительно слабее и не столь существенно сказывается на процессе фотоионизации^{38–40}.

За порогом ионизации внутренней оболочки ее влияние определяется не столько интегральной силой осциллятора, сколько конкретной зависимостью ее сечения от энергии. Чем более резкая зависимость $\sigma_{\text{внутр}}$ от энергии, тем сильнее оказывается ее влияние на наружные электроны, которое обычно проявляется в виде максимума в сечении фотоионизации последних. Как правило, этот максимум качественно повторяет сечение ионизации внутренней оболочки.

Проиллюстрировать сказанное удобно на примере фотоионизации $5p^6$ -оболочки Xe (и последующих за ним элементов в периодической системе) в окрестности и за порогом ионизации $4d^{10}$ -оболочки. При энергиях кванта $\omega > I_{4d}$ вклад $4d$ -электронов доминирует в полном сечении фотопоглощения. Причем если в Xe максимум сечения расположен при энергиях ~ 30 эВ за порогом^{4,16}, то с ростом заряда ядра Z максимум становится выше и придвигается к порогу, пока не выходит в дискретный спектр, что проявляется в большой силе осциллятора $4d \rightarrow 4f$ -перехода. Таким образом можно последовательно проследить влияние формы сечения ионизации внутренней $4d^{10}$ -оболочки на ионизацию $5p$ -электронов с ростом Z .

Ограничиться простой оценкой корреляционной амплитуды (2.7) в этом случае не удается. Однако одно важное обстоятельство можно увидеть и из (2.7): при энергиях выше порога ионизации внутренней оболочки $\omega + E_{n_2l_2} > 0$ реальная часть амплитуды (2.7) меняет знак. Мнимая же часть амплитуды пропорциональна произведению:

$$\text{Im} \langle el | \hat{D}^R(\omega) | n_1 l_1 \rangle \sim \langle e' l' | \hat{D}(\omega) | n_2 l_2 \rangle \langle n_2 l_2, el | \hat{U} | e' l', n_1 l_1 \rangle, \quad (2.13)$$

и также может сильно изменяться с энергией. На рис. 2 изображены реальная и мнимая части амплитуды для $5p \rightarrow ed$ -перехода в Xe, полученные в рамках ПСФО без учета и с учетом влияния $4d^{10}$ -электронов соответственно⁴¹.

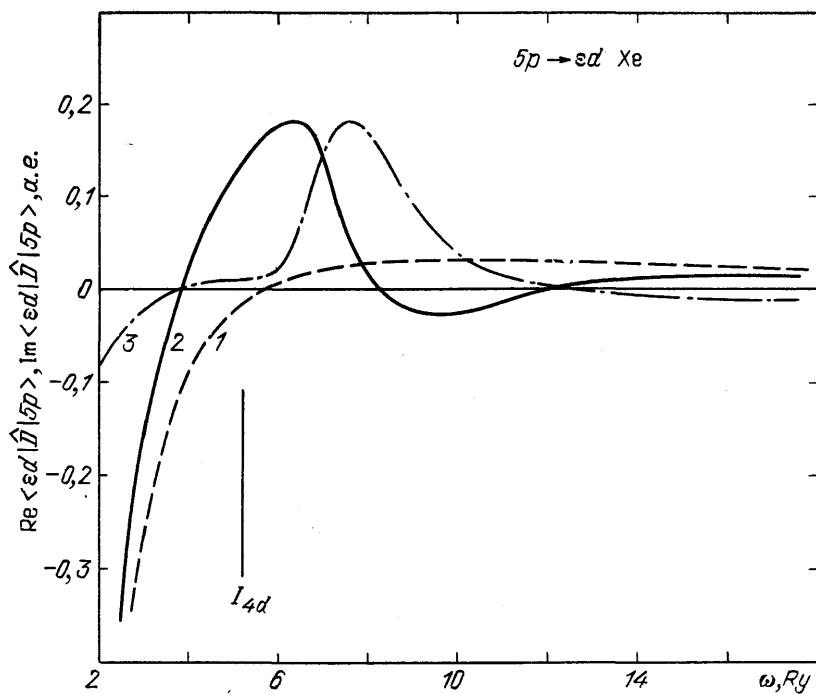


Рис. 2. Амплитуда $5p \rightarrow ed$ -перехода в Xe в окрестности порога ионизации $4d^{10}$ -оболочки $^{41}A_1$.

1, 2 – $\text{Re} \langle ed | \hat{D} | sp \rangle$ без учета и с учетом влияния $4d^{10}$ -оболочки соответственно; 3 – $\text{Im} \langle ed | \hat{D} | sp \rangle$ с учетом влияния $4d^{10}$ -оболочки (без его учета $\text{Im} \langle \hat{D} | \rangle$ очень мала, $\sim 10^{-3} - 10^{-4}$ а.е.)

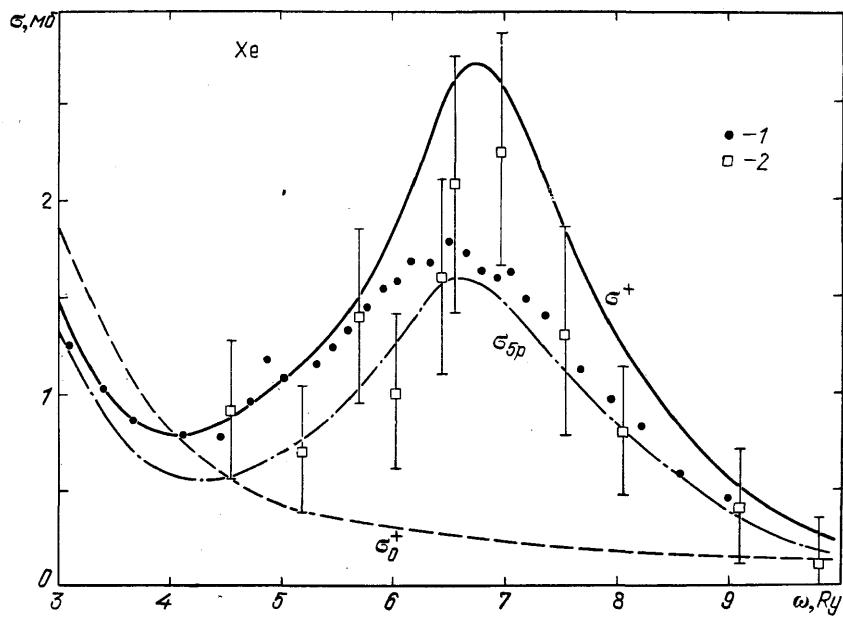


Рис. 3. Сечение однократной фотоионизации σ_0^+ без учета влияния $4d^{10}$ -оболочки и σ^+ с учетом ее влияния и парциальный вклад $5p$ -оболочки σ_{5p} Xe в окрестности порога $4d^{10}$ -оболочки.

Эксперимент для σ^+ : 1 – из 42, 2 – из 43

Видно, что воздействие $4d^{10}$ -оболочки привело к весьма сложной зависимости от ω . На амплитуду $5p \rightarrow es$ -перехода $4d^{10}$ -оболочка влияет значительно слабее.

В парциальном сечении фотоионизации $5p^6$ -оболочки Xe, включающем вклад $5p \rightarrow ed$ - и $5p \rightarrow ss$ -переходов (рис. 3), вариации амплитуды сгладились, так что влияние $4d^{10}$ -оболочки выразилось в появлении лишь одного максимума в сечении^{13,41}. Отметим, что здесь мы имеем дело со взаимодействием двух многоэлектронных оболочек, обладающих «сильными» дипольными переходами в сплошной спектр, но в существенно различных областях энергий: σ_{5p} дает основной вклад в полное сечение вплоть до $\omega \leq 50$ эВ, а σ_{4d} — начиная с $\omega \geq 70$ эВ^{4,16}. В окрестности порога $4d^{10}$ -переходы из $5p^6$ -оболочки становятся слабыми, а потому и более подверженными влиянию со стороны других переходов.

Существенное воздействие внутренней оболочки за ее порогом на наружные проявляется в росте сечения выхода однократных ионов σ^+ в ряде атомов. Так, к примеру, в атоме Xe рост выхода однократных ионов Xe^{+1} при $\omega > I_{4d}$ может быть связан только с ионизацией наружных $5s^2$ - и $5p^6$ -оболочек, поскольку ионизация внутренних $4d$ -электронов приводит к образованию двукратных ионов (вследствие подавляющей вероятности оже-распада $4d$ -вакансии по сравнению с радиационной). Сечение σ^+ складывается из сечений удаления электронов из $5p^6$ - и $5s^2$ -оболочек. Кривая выхода однократных ионов σ^+ имеет максимум за порогом I_{4d} , целиком обусловленный влиянием $4d^{10}$ -оболочки¹⁶, что иллюстрируется рис. 3. Экспериментальные данные^{42, 43} подтверждают большую роль межоболочечного взаимодействия.

Аналогичное воздействие на ионизацию наружных $4p^6$ - и $4s^2$ -оболочек оказывают $3d^{10}$ -электроны Kr^{16,42}. Однако оно выражено значительно слабее, чем в Xe, что связано с относительно небольшой амплитудой $3d \rightarrow ef$ -перехода и более плавной ее зависимостью от энергии.

В атомах, следующих за Xe в периодической системе элементов, — Cs, Ba, La — воздействие $4d^{10}$ оболочки на фотоионизацию наружных электронов проявляется даже сильнее, чем в Xe^{44–46} (см. раздел 5.1). С дальнейшим ростом заряда ядра Z оно проявляется в основном в виде автоионизационного резонанса, связанного с $4d \rightarrow 4f$ -переходом⁴⁷.

Таким образом, в окрестности своего порога значительное влияние внутренней оболочки, обладающей сильным переходом в сплошной спектр, носит квазирезонансный характер и типично для большинства тяжелых атомов. Качественно картину процесса фотоионизации можно представить следующим образом. Падающее электромагнитное поле вызывает колебания электронов внутренней оболочки с большой амплитудой. Эти колебания за счет сильной связи с наружными электронами передают последним энергию поглощенного кванта и тем самым усиливают вероятность их ионизации. Этим явление напоминает по своей природе автоионизационные резонансы. Однако в рассмотренных случаях мы имеем дело с интерференцией не дискретного уровня с непрерывным спектром, а локализованного по энергии максимума сплошного спектра одной оболочки с размазанным сплошным спектром другой.

2.3. Влияние наружных оболочек

Наружные многоэлектронные оболочки способны существенно экранировать внутренние по отношению к ним электроны от внешнего электромагнитного поля. В случае достаточно сильной связи между оболочками возможно также и усиление ионизации внутренних. Впервые этот эффект в поведении парциальных сечений фотоионизации наружных ns^2 -оболочек атомов благородных газов был предсказан теоретически^{12,13}, а затем обнаружен и экспериментально^{48–50}. Оказалось, что вероятность ионизации ns^2 -электронов в широкой области энергий определяется влиянием наружных np^6 -оболочек.

В отличие от случая, рассмотренного в п. 2.2, здесь мы всегда имеем дело с взаимодействием двух открытых каналов в процессе фотоионизации. Общая оценка величины межоболочечной корреляционной амплитуды (2.7) затруднена, и ее можно провести, лишь используя конкретные модели для вычисления кулоновского и дипольного матричных элементов. Расчеты показывают, что в наиболее существенной области энергий корреляционная амплитуда имеет постоянный знак и быстро падает с ростом ω .

То, что для наружных оболочек атомов благородных газов межоболочечное взаимодействие существенно, следует также из выполнения условий (2.8). В самом деле, вклад ns^2 -оболочек в полное сечение фотоионизации составляет 1–3 %, а главный вклад при энергиях кванта ω до 80–100 эВ вносит $np \rightarrow \epsilon d$ -дипольный переход из np^6 -оболочки^{4,7}. Разность порогов ионизации ns^2 - и np^6 -оболочек для всех атомов благородных газов относительно невелика и составляет величину ~10–15 эВ. В результате межоболочечная корреляционная амплитуда (2.7), где в промежуточном состоянии

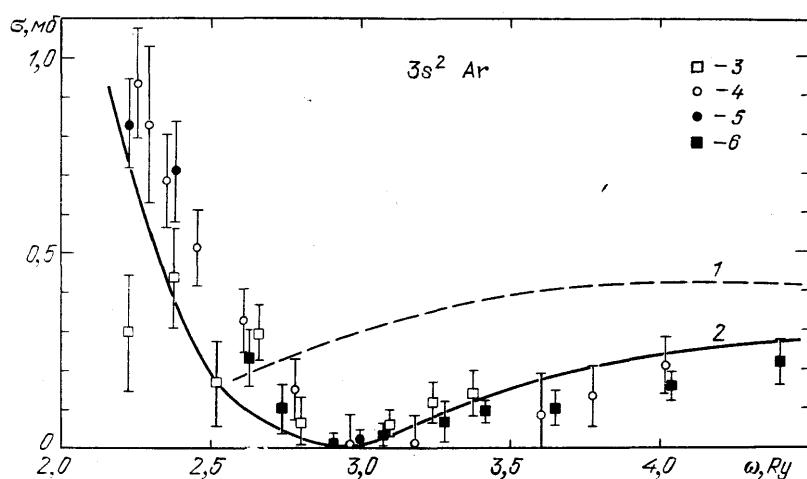


Рис. 4. Сечение фотоионизации $3s^2$ -оболочки Ar.
1 - ПСФО в рамках $3s \rightarrow \epsilon p$ -перехода, 2 - ПСФО с учетом влияния $3p^6$ -электронов 13. Эксперимент: 3 – из 48, 4 – из 51, 5 – из 49, 6 – из 52

$(n_2 l_2 \rightarrow \epsilon' l')$ учтен переход $np \rightarrow \epsilon d$, становится одного порядка с амплитудой прямого $ns \rightarrow \epsilon p^2$ перехода из ns^2 -оболочки. Так, для атома Ar корреляционная амплитуда, описывающая суммарное влияние $3p \rightarrow \epsilon d$ - и $3p \rightarrow \epsilon s$ -переходов, у порога ионизации $3s^2$ -оболочки даже в несколько раз превышает по абсолютной величине амплитуду прямого $3s \rightarrow \epsilon p$ -перехода и имеет противоположный знак. С ростом ω матричный элемент $\langle \epsilon p | \hat{D}^k(\omega) | 3s \rangle$ быстро падает, так что начиная с некоторой энергии прямая амплитуда становится больше корреляционной. В результате реальная часть амплитуды проходит через нуль, при этом мнимая часть, как оказывается, также обращается в нуль вблизи этой энергии. Поэтому в сечении фотоионизации появляется минимум, отсутствующий в пренебрежении воздействием $3p^6$ -электронов. На рис. 4, на котором представлены сечения $3s^2$ -оболочки Ar в обоих приближениях, видна роль межоболочечного взаимодействия, приведшего не только к количественным, но и к качественным изменениям. Эксперименты нескольких групп^{48, 49, 51, 52} и расчеты в рамках других методов^{9, 53–55} подтвердил и этот результат для σ_{3s} в Ar.

Физическое объяснение подобного поведения сечения фотоионизации и состоит в следующем. Многоэлектронная наружная $3p^6$ -оболочка экранирует более глубокую $3s^2$ -оболочку от внешнего электромагнитного поля, причем степень экранирования зависит от частоты падающего света. При малых энергиях, близких к порогу ионизации $3s^2$ -оболочки, падающая электромаг-

нитная волна поглощается в основном $3p^6$ -оболочкой, «раскачивает» ее и за счет сильной связи с $3s^2$ удаляет $3s$ -электроны. У порога ионизации $\omega \geq I_{3s}$ фактически весь процесс определяется влиянием $3p$ -электронов на $3s$. С ростом энергии кванта падает дипольная поляризуемость $3p^6$ -оболочки, уменьшается взаимосвязь между оболочками, и при некоторой частоте фотона, когда вынужденные смещения s -электронов вследствие непосредственного поглощения ими фотона и смещения под действием p -электронов происходят в противофазе, сечение ионизации имеет минимальное значение. При дальнейшем росте энергии наружная оболочка становится все более «прозрачной» для падающего света и сечение фотоионизации приближается к величине, определяемой прямым взаимодействием излучения с $3s$ -электронами.

Аналогичное поведение парциального сечения фотоионизации наружных s -электронов теоретически¹³ и экспериментально⁴⁹ было обнаружено в атомах Kr и Ne (рис. 5). Для атома Ne межоболочечное взаимодействие слабее

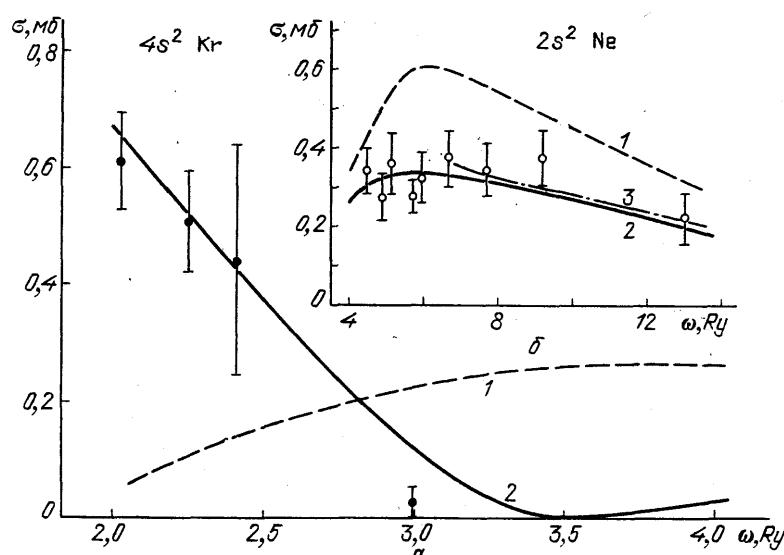


Рис. 5. Сечение фотоионизации $4s^2$ -оболочки Kr (a) и $2s^2$ -оболочки Ne (b).
Расчет в ПСФО¹³: 1 — прямая ионизация в-электронов, 2 — с учетом влияния наружных p -электронов. Эксперимент для Ne: кривая 3 из 50, о из 56, 5 из 49

амплитуда $2p \rightarrow ed$ -перехода меньше, чем для соответствующих переходов в других атомах благородных газов. Поэтому экранирующее влияние $2p^6$ меньше и минимум в сечении не появляется^{9, 13, 50, 55}.

Сильное влияние внешних оболочек на более глубокую характерно не только для сильных наружных оболочек. Как показали конкретные расчеты^{16, 37} для Pd, Xe, Cs, Ba, Hg, в тяжелых атомах промежуточные $4d^{10}$ - и $5d^{10}$ -оболочки всегда сильно экранируют нижележащие p^6 - и s^2 -оболочки.

2.4. Коллективизация ns^2 -оболочек

В тяжелых атомах, в которых главный вклад в полное сечение фотоионизации вносят сразу несколько многоэлектронных оболочек, нередко возникает ситуация, когда они все оказывают сильное влияние на ионизацию малоэлектронных оболочек. Корреляционная амплитуда, входящая в (2.5), в этом случае в первом порядке теории возмущений по межоболочечному взаимодействию представляется в виде суммы:

$$\langle el | \hat{D}^k(\omega) | n_1 l_1 \rangle = \sum_i \langle el | \hat{D}_{(n_i l_i)}^k(\omega) | n_1 l_1 \rangle, \quad (2.14)$$

где каждое слагаемое определяется формулой (2.7) и описывает влияние оболочки $n_l l_i$ на амплитуду перехода из $n_1 l_1$. Поскольку прямая и корреляционные амплитуды имеют, вообще говоря, различную зависимость от энергии кванта и при некоторых ω могут изменять знак, определяемая их суммой полная амплитуда может быть весьма причудливой функцией от энергии.

Это ярко иллюстрируется примером фотоионизации $5s^2$ -оболочки I, Xe, Cs, Ba и атомов редкоземельных элементов. Во всех них $5s$ -электроны по энергии расположены между двумя многоэлектронными оболочками $5p^6$ и $4d^{10}$, обладающими сильными дипольными переходами. На рис. 6 показаны результаты расчетов сечения фотоионизации $5s^2$ -оболочки Xe в различных приближениях^{16, 57} и экспериментальные данные^{43, 49, 58}. Типичное для

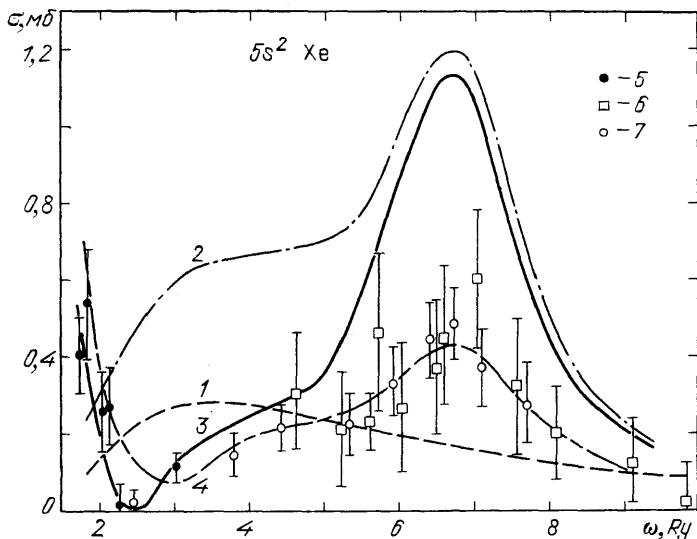


Рис. 6. Сечение фотоионизации $5s^2$ -оболочки Xe.

Расчет: 1 - приближение Хартри - Фока, 2 - ПСФО с учетом влияния $4d^{10}$ -оболочки, 3 - ПСФО с учетом $5p^6$ - и $4d^{10}$ -оболочек^{16, 57}, 4 - с учетом межоболочечного взаимодействия и спектроскопического фактора $5s^2$ -оболочки^{57, 62}. Эксперимент: 5 - из⁴⁹, 6 - из⁴³, 7 - из⁵⁸

всех наружных ns^2 -оболочек атомов благородных газов плавное поведение сечения в приближении Хартри - Фока при учете влияния соседних оболочек сменяется сильными вариациями его величины в большом диапазоне энергий (кривая 3 на рис. 6). Отметим, что влияние более глубокой $4d^{10}$ -оболочки велико даже у порога ионизации $5s$ -электронов, т. е. при энергиях, далеких от порога самой $4d^{10}$ -оболочки (кривая 2 на рис. 6). Столь же далеко простирается область влияния электронов $5p^6$ -оболочки. Таким образом, сечение фотоионизации $5s$ -электронов в Xe определяется одновременным взаимодействием всех трех оболочек: $5p^6$, $5s^2$ и $4d^{10}$, что подтверждается экспериментальными измерениями^{43, 49, 52, 58-60} и другими расчетами^{25, 61, 62} (кривую 4 на рис. 6 обсудим в разделе 5.3).

Поскольку сечения фотоионизации $5s^2$ -оболочки полностью потеряло черты индивидуального поведения (кривая 1 на рис. 6), уместно говорить о коллективизации $5s$ -электронов под влиянием окружающих многоэлектронных оболочек. Такая коллективизация характерна для $5s^2$ -оболочек многих элементов, начиная с Cd ($Z = 48$)²⁸. Однако зависимость сечения фотоионизации σ_{5s} от энергии претерпевает последовательные изменения с ростом заряда ядра Z . Так, при переходе от Xe к La минимум в σ_{5s} смещается в область дискретного спектра¹⁶.

В итоге анализа результатов различных расчетов и их сравнения с опытом можно сделать ряд качественных выводов о поведении парциальных сечений фотоионизации нейтральных изолированных атомов, их зависимости

от заряда ядра и о влиянии межоболочечного взаимодействия. Продемонстрируем их на примере ns^2 -оболочек атомов, хотя в значительной мере они относятся и к другим оболочкам.

Сечения фотоионизации ns^2 -оболочек для разных атомов и значений n ($=1, 2, 3, \dots$) качественно могут быть описаны различными областями одной универсальной кривой, имеющей максимумы и минимум (рис. 7). Эти области определяются положением порога ионизации рассматриваемой оболочки относительно кривой, сохраняя ту часть сечения, которая расположена при больших энергиях фотона, и обрезая при меньших (см. рис. 7). Прямое вычисление сечений в приближении Хартри — Фока и с учетом многоэлектронных корреляций подтверждает эту качественную картину. Так, в атомах щелочных и щелочно-земельных металлов потенциал ионизации I_{ns} наружной

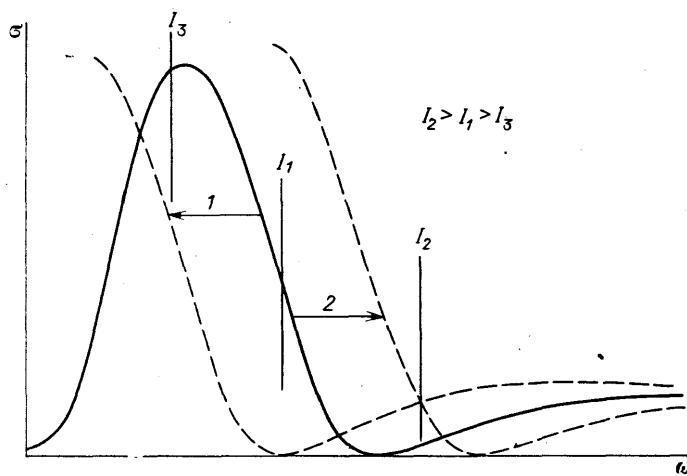


Рис. 7. Обобщенная кривая зависимости парциального сечения fotoионизации s^2 -оболочки от энергии фотона.

I_{1-3} — потенциалы ионизации этой оболочки в разных атомах. Стрелками показан сдвиг кривой при учете межоболочечного взаимодействия: 1 — со стороны внутренней оболочки, 2 — со стороны наружной оболочки

оболочки невелик, сечение имеет минимум, поэтому «обрывает» кривую на рис. 7 в окрестности I_1 (см. σ_{4s} в Ca на рис. 1). С ростом Z ns -электроны перестают быть наружными, потенциалы ионизации увеличиваются и постепенно смещаются в область больших ω . Так, в атомах благородных газов сечение fotoионизации ns^2 -оболочек в приближении ХФ определяется той частью кривой, которая начинается за минимумом ($I_{ns} \sim I_2$; см. рис. 5, σ_{4s} в Kr — кривая 1).

То же можно сказать относительно p^6 - и d^{10} -оболочек. Сечения наружных np^6 -оболочек в атомах благородных газов имеют мощный максимум у порога ионизации и последующий за ним минимум, т. е. также определяются кривой рис. 7, начиная с I_3 . У более глубоких p -оболочек максимум на пороге падает, минимум сдвигается ближе к порогу и затем выходит в область дискретного спектра.

Внутриоболочечные корреляции в состоянии существенно изменить величину сечения fotoионизации, но обычно не приводят к его качественным изменениям в зависимости от энергии. Межоболочечное же взаимодействие, наоборот, часто приводит к качественным изменениям, которые в рамках предложенной схемы можно представить следующим образом. Влияние внутренней оболочки «сдвигает» кривую сечения рассматриваемой оболочки в сторону меньших энергий относительно ее потенциала ионизации (случай 1 на рис. 7). Если сечение имело максимум на пороге, то при учете взаимодействия с внутренней оболочкой его величина падает, а минимум придвигается к порогу или вообще выходит в дискретный спектр. Сечение за минимумом

увеличивается, а в окрестности потенциала ионизации влияющей оболочки может иметь, вообще говоря, резонансный характер (см. рис. 1, 3, 6).

Влияние наружных оболочек противоположно влиянию внутренних и приводит к «выталкиванию» кривой сечения в область **больших энергий** (случай 2 на рис. 7). Именно так обстоит дело в атомах благородных газов, когда при учете влияния pr^6 -оболочек в сечении фотоионизации появляется минимум, который в одночастичном расчете отсутствовал, или, точнее, находился в допороговой области (см. рис. 4—6).

Аналогично вместо сдвига кривой сечения можно смешать порог ионизации I .

Сдвиг сечения фотоионизации под влиянием окружающих оболочек зависит в основном ns^2 -оболочек, как наиболее подверженных их воздействию, и его нельзя, конечно, понимать как параллельный перенос кривой $\sigma(\omega)$ по энергии. В силу зависимости межоболочечного взаимодействия от ω такой перенос происходит лишь в некоторой ограниченной области энергий квантов и величина его различна при разных ω . Конечно, описанная простая картина груба, однако она позволяет качественно предсказать поведение сечений различных оболочек с изменением заряда ядра атома и влияние межоболочечного взаимодействия в изменении зависимости σ от энергии кванта.

2.5. Ионизация быстрыми частицами

Исследование ионизации атомов быстрыми электронами (или другими частицами) дает возможность проследить зависимость межоболочечного взаимодействия от передаваемых при рассеянии импульсов q и угловых моментов λ . Передача атому различных моментов λ приводит, наряду с дипольными, и к монопольным, квадрупольным, а также другим переходам в атоме и тем самым позволяет выяснить роль компонент межоболочечного взаимодействия разной мультипольности.

Дифференциальное сечение неупругого рассеяния быстрых электронов пропорционально плотности обобщенных сил осцилляторов (ОСО) $\partial f(\omega, q)/\partial \omega$ и может быть записано в виде⁶³

$$\frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega} = \frac{4\pi}{\omega E} \frac{\partial f(\omega, q)}{\partial \omega} \frac{d \ln q^2}{d\Omega}, \quad (2.15)$$

где E — энергия налетающего электрона, ω и q — энергия и импульс, переданные атому при рассеянии, $d\Omega = 2\pi \sin \theta d\theta$ — элемент телесного угла, в который рассеялся налетающий электрон. Обобщенные силы осциллятора для одночастичного перехода из начального состояния i в конечное m определяются выражением (в форме «г»-«длины»)^{16,63}

$$\frac{\partial f_{mi}^r(\omega, q)}{\partial \omega} = \frac{\omega}{q^2} |\langle m | \exp(iqr) | i \rangle|^2. \quad (2.16)$$

Разлагая e^{iqr} по полиномам Лежандра, получаем парциальные плотности ОСО, относящиеся к определенной компоненте, соответствующей угловому моменту взаимодействия λ :

$$\frac{\partial f_{mi}^{r(\lambda)}(\omega, q)}{\partial \omega} = N_i (E_m - E_i) \left| \langle m | \left| \frac{\partial f_\lambda^r}{\partial \omega} \right| i \rangle \right|^2, \quad (2.17)$$

где N_i — число электронов в i -м состоянии. В одноэлектронном приближении приведенный матричный элемент, входящий в (2.17), записывается в виде ($i = nl$, $m = n'l'$)

$$\left\langle n'l' \left| \frac{\partial f_\lambda^r}{\partial \omega} \right| nl \right\rangle = [(2l+1)(2l'+1)]^{1/2} \begin{pmatrix} l & \lambda & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \int_0^\infty P_{n'l'}(r) P_{nl}(r) j_\lambda(qr) dr; \quad (2.18)$$

здесь $P_{n'l'}(r)$ и $P_{nl}(r)$ — радиальные части одноэлектронных волновых функций электрона в начальном и конечном состояниях, $j_\lambda(qr)$ — сферическая функция Бесселя порядка λ . При $q \rightarrow 0$ и $\lambda = 1$ получаем приведенные матричные элементы фотоэффекта, которые могут быть введены и в формулы (2.1)–(2.2) при отделении угловых частей волновых функций. Аналогично можно определить плотность ОСО через оператор, записанный в форме «скорости»^{16,63}.

При учете многоэлектронных корреляций вместо приведенного матричного элемента (2.18), входящего в (2.17), подставляется соответствующий матричный элемент, определяемый выражениями, аналогичными тем, что были написаны для дипольной компоненты (2.2)–(2.6).

В предельном случае переданного импульса $q \rightarrow 0$ «выживает» лишь дипольная компонента взаимодействия, поэтому в ионизации быстрыми электронами влияние межоболочечных корреляций проявляется аналогично тому, как в процессе фотоионизации.

Проследим за изменением межоболочечного взаимодействия с ростом q вначале на примере дипольной компоненты плотности ОСО.

С увеличением q влияние наружных оболочек на ионизацию более глубоких падает. Причина этого в том, что с ростом q налетающий электрон проникает все глубже в атом, причем эффективный радиус r_s взаимодействия с ним становится, наконец, меньше радиуса наружной оболочки. Внешние электроны все в меньшей степени экранируют внутреннюю оболочку от воздействия налетающего электрона⁶⁴. На рис. 8 приведена дипольная компонента плотности ОСО для $3s^2$ -оболочки Ar в зависимости от энергии выбитого электрона для двух значений q (при $q \rightarrow 0$ см. рис. 4). Кривая плотности ОСО претерпевает существенные изменения с q , и уже при $q = 1,85$ а. е. влияние наружной $3p^6$ -оболочки мало.

Напротив, влияние внутренних оболочек на ионизацию электронов из наружных оболочек может оставаться существенным и при достаточно больших переданных импульсах q . Более того, поскольку скорость убывания амплитуды ионизации определяется произведением qr_a , а радиус внутренней оболочки меньше радиуса наружной, то обычно вклад прямой амплитуды, входящей в (2.5), падает с ростом q быстрее, чем корреляционной. Таким образом, относительная роль внутренних электронов может возрастать. Это демонстрируется зависимостью плотности ОСО $5s^2$ -оболочки Xe от импульса q ⁶⁴ (рис. 9) с учетом влияния $5p^6$ - и $4d^{10}$ -оболочек. При $q \rightarrow 0$ дипольная компонента плотности ОСО как функция энергии выбитого электрона ведет себя подобно сечению фотоионизации (см. рис. 6) $5s^2$ -оболочки. С ростом q минимум появляется в плотности ОСО уже в нулевом (с учетом внутриоболочечных корреляций) приближении. Поэтому влияние $5p^6$ - и $4d^{10}$ -оболочек приводит к увеличению плотности ОСО до и после минимума и к его сдвигу, а в целом кривая ОСО остается подобной кривой при малых q . При $q > 1$ влияние наружной $5p^6$ -оболочки резко падает, в то же время учет воздействия более глубокой $4d^{10}$ -оболочки приводит к сильным качественным и количественным изменениям (см. рис. 9, а).

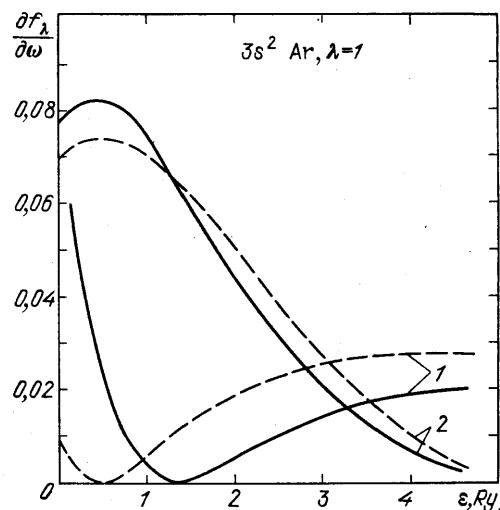


Рис. 8. Дипольная компонента плотности ОСО $3s^2$ -оболочки Ar.

1 - $q = 0,65$ а.е., 2 - $q = 1,85$ а.е. Штриховая кривая — с учетом взаимодействия только внутри $3s^2$ -оболочки, сплошные — с учетом влияния $3p^6$ -оболочки⁶⁴

Что касается компонент плотности ОСО других мультипольностей, то для них межоболочечное взаимодействие проявляется не столь ярко. Его учет не приводит к качественному изменению поведения $\partial f/\partial \omega$ при всех q , однако численные изменения могут быть значительными. Так, для монопольных переходов влияние наружной $3p^6$ -оболочки в Ag понижает парциальную плотность ОСО $3s$ -электронов на 10—40 % в окрестности порога ионизации вплоть до $q \sim 2$ а. е.⁶⁴. Примерно такая же картина обнаруживается при учете внутренних оболочек (например, влияние $4d^{10}$ на ионизацию $5s^2$ в Xe⁶⁴). Для квадрупольных переходов и переходов с большей мультипольностью влияние межоболочечного взаимодействия значительно слабее. Дифференциальное сечение (2.15) пропорционально полной плотности ОСО (2.16).

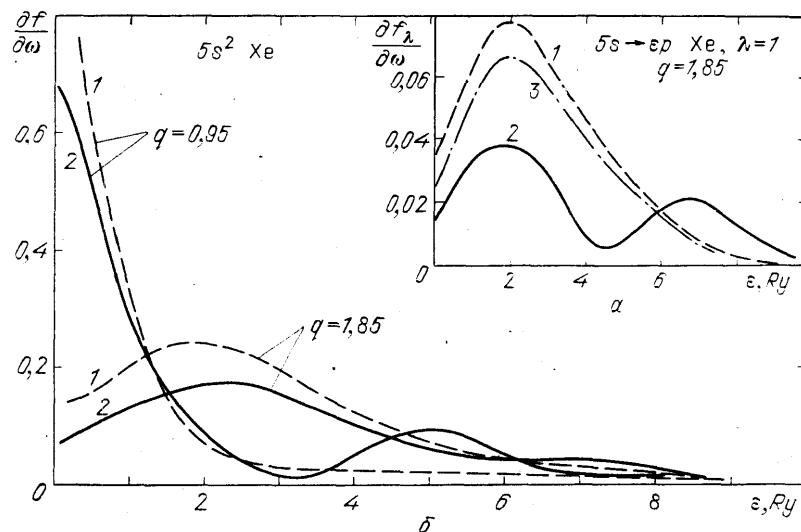


Рис. 9. Дипольная компонента плотности ОСО при переданном импульсе $q = 1,85$ а. е.
(а) и полная плотность ОСО $q = 0,95$ и $1,85$ а. е. (б) для $5s^2$ -оболочки Xe.
1 - прямая амплитуда, 2-е учетом влияния $5p^6$ -и $4d^{10}$ -оболочек⁶², 3 - с учетом влияния только $5p^6$ -оболочки

Для малых переданных импульсов оно определяется вкладом дипольной компоненты. Поэтому сечение рассеяния быстрых электронов с ионизацией наружных s -электронов носит коллективный характер, как и в процессе фотоионизации. С ростом переданного импульса q возрастает вклад монопольных и особенно квадрупольных переходов, для которых влияние окружающих оболочек меньше, чем для дипольных. Поэтому проявление межоболочечного взаимодействия в дифференциальных сечениях ионизации быстрыми электронами даже оболочек с малым сечением ионизации становится тем меньше, чем больше q . Полная плотность ОСО для $5s^2$ -оболочки Xe при $q = 0,95$ а. е. (см. рис. 9, б) в общем подобна сечению фотоионизации и плотности ОСО для малых q . Однако при $q = 0,95$ максимум у порога ионизации обязан не влиянию наружной $5p^6$ -оболочки, а происходит в основном от вклада квадрупольного $5s \rightarrow 5d$ -перехода, где корреляции пренебрежимо малы. Коллективный характер поведения $5s$ -электронов сохраняется лишь в окрестности порога $4d^{10}$ -оболочки, где вклад квадрупольного перехода уже мал, а максимум обеспечивается влиянием $4d$ -электронов на дипольный переход. С дальнейшим ростом q относительная величина этого максимума также падает (см. рис. 9, б).

Следует отметить, что зависимость межоболочечного взаимодействия от q и λ в основном изучалась для тех оболочек атомов, где велика дипольная поляризуемость. Поэтому главные изменения происходили именно в дипольной компоненте взаимодействия. Вполне возможно, что если во влияющей

оболочке будет преобладать переход другой мультипольности λ , то межоболочечное взаимодействие может проявляться и при больших значениях переданных импульсов q . Этот вопрос изучения коллективных эффектов в атоме остается открытым как в теоретическом, так и экспериментальном плане.

2.6. Фотоионизация подуровней с $j = l \pm 1/2$

До сих пор мы пренебрегали релятивистскими эффектами, которые слабо сказываются на парциальных сечениях фотоионизации отдельных оболочек. Однако при описании фотопроцессов в атомах определяются также и такие характеристики, которые непосредственно связаны с релятивистскими поправками к взаимодействию. Одной из них является параметр η , называемый «branching ratio»^{14, 19, 65} и характеризующий относительную вероятность ионизации подуровней оболочки с разными полными угловыми моментами j .

Наличие спина у электрона приводит к тому, что при фотоионизации оболочек с $l \neq 0$ оставшийся ион может находиться в состояниях, отличающихся полным моментом $j = l \pm 1/2$. В рамках одноэлектронной модели это

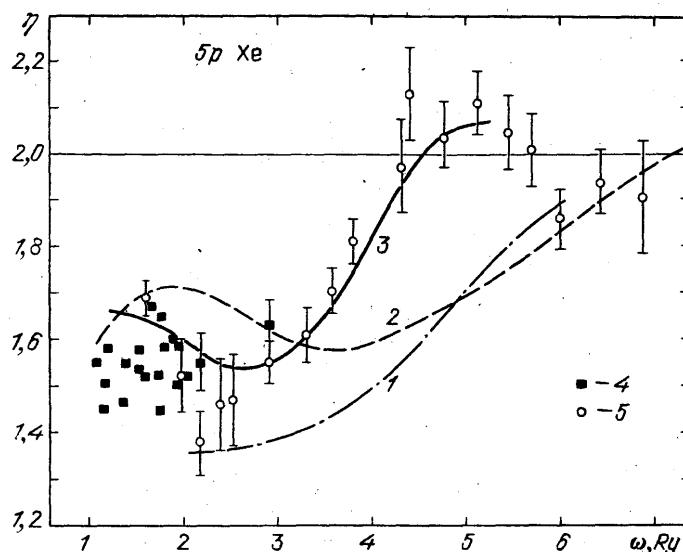


Рис. 10. Параметр $\eta = \sigma_{3/2}/\sigma_{1/2}$ для 5p-электронов Xe.

Расчет: 1 - приближение Дирака — Слейтера⁶⁷, 2 - приближение Дирака — Фока⁷⁰, 3 - релятивистский метод ПСФО с учетом влияния 4d¹⁰-оболочки⁵⁵. Эксперимент: 4 - из⁶⁶, 5 - из^{67, 68}, $\eta_0 = 2$ - статистическое отношение населенностей

можно рассматривать как удаление электрона с одного из двух подуровней nl оболочки с $j_1 = l + 1/2$ или $j_2 = l - 1/2$, которые расщеплены из-за спин-орбитального взаимодействия. Относительные вероятности ионизации этих подуровней и определяют параметр η : $\eta = \sigma_{l+1/2}/\sigma_{l-1/2}$.

В пренебрежении релятивистскими эффектами, в том числе и спин-орбитальным взаимодействием, параметр η не зависит от энергии кванта и определяется отношением населенностей этих подуровней:

$$\eta_0 = \frac{2j_1 + 1}{2j_2 + 1} = \frac{l + 1}{l}. \quad (2.19)$$

Разница в порогах ионизации уровней с j_1 и j_2 позволила методами фотоэлектронной спектроскопии измерить парциальные сечения фотоионизации этих подуровней для np^6 - и nd^{10} -оболочек ряда атомов. В работах⁶⁵⁻⁶⁹ были обнаружены значительные отклонения η от статистического значения η_0 . Расчеты с использованием релятивистских волновых функций Дирака — Слейтера^{67, 68} и Дирака — Фока⁷⁰ также привели к отклонениям η от η_0 и к зависимости η

от ω . Однако согласия с экспериментом для многих оболочек, особенно np^6 , в рамках одночастичных релятивистских приближений достигнуто не было. Оказалось, что, помимо релятивистских эффектов, в определении населенности подуровней большую роль играют многоэлектронные корреляции^{28,55}, в частности межоболочечное взаимодействие. Конкретные расчеты в рамках релятивистского варианта ПСФО⁶¹ показали его роль на примере np^6 -оболочек атомов благородных газов.

На рис. 10 показан параметр $\eta(\omega)$ для 5p-электронов Xe. Заметное отклонение одночастичных расчетов от эксперимента наблюдается как раз в окрестности порога ионизации 4d¹⁰-оболочки. Только учет влияния 4d-электронов на парциальные сечения $\sigma_{3/2}$ и $\sigma_{1/2}$ (как видно из рис. 10, это влияние различно) позволил получить удовлетворительное согласие с экспериментом. Для 4p⁶-оболочки Kr влияние 3d¹⁰-электронов проявляется слабее⁵⁵, чем для 5p⁶ Xe, что согласуется с результатами, приведенными в разделе 2.2.

Для d-электронов наиболее существенным является учет внутриоболочечных корреляций, поскольку соседние оболочки воздействуют на них слабо (за исключением области автоионизационных резонансов).

Таким образом, отношение парциальных сечений ионизации уровней с разными j определяется совместным влиянием релятивистских и коллективных эффектов.

3. ПАРЦИАЛЬНЫЕ СЕЧЕНИЯ ИОНИЗАЦИИ АТОМОВ С НЕЗАМКНУТЫМИ ОБОЛОЧКАМИ

3.1. Специфика описания атомов с незамкнутыми оболочками

Средний радиус атомов с незамкнутыми оболочками увеличивается, а потенциал ионизации уменьшается по сравнению с соседними атомами с заполненными оболочками. В результате влияние самосогласованного поля на наружные электроны ослабевает и возрастает роль непосредственного взаимодействия между электронами. Поскольку при этом различие в потенциалах ионизации наружной и следующей за ней оболочки также уменьшается, то в принципе коллективные эффекты в атомах с незамкнутыми оболочками могут быть даже более сильными, чем в атомах с заполненными оболочками.

Для атомов с незаполненными оболочками в настоящее время имеется значительно меньше теоретических работ, в которых учитываются многоэлектронные корреляции, чем для атомов с заполненными оболочками. Причиной этому является ряд трудностей, возникающих при описании первых.

Теоретические методы, используемые для описания фотопроцессов в атомах, первоначально были разработаны и применялись в основном только для атомов с заполненными оболочками, т. е. электронных систем с невырожденным основным состоянием. Волновая функция такого атома, полный орбитальный L и спиновый S моменты которого равны 0, представляется в приближении Хартри — Фока в виде одного детерминанта, составленного из одночастичных волновых функций с квантовыми числами n , l , m и μ (m и μ — проекции орбитального и спинового моментов электрона соответственно). В атомах же с незаполненной оболочкой волновая функция основного состояния, соответствующего определенным значениям L и S , представляет собой линейную комбинацию детерминантов, отличающихся проекциями m и μ одночастичных состояний. Основное состояние атома в этом случае становится вырожденным по проекциям моментов отдельных электронов, входящих в незамкнутую оболочку. Это, в частности, и приводит к трудностям в применении обычной теории многих тел. Так, одночастичные состояния уже невозможно разбить на занятые и свободные, разделенные интервалом энергии, что приводит к трудностям выбора одночастичного базиса. Кроме того, вырождение основного состояния приводит к появлению расходящихся чле-

нов в высших порядках ряда теории возмущений по межэлектронному взаимодействию.

Для преодоления этих трудностей в теории многих тел существует несколько способов^{71–73}, однако большинство из них достаточно сложно для сколь-нибудь широкого использования в конкретных атомных расчетах. Вычислительные методы, которые реально позволяют учитывать многоэлектронные корреляции в процессе ионизации атомов с незаполненными оболочками, появились в середине 70-х годов в результате обобщения приближений, успешно используемых в атомах с замкнутыми оболочками^{74–80}. Теоретически наиболее последовательными являются обобщения приближения случайных фаз с обменом⁷⁶ и многочастичной теории возмущений⁷⁸, которые впервые показали большую роль внутриоболочных корреляций при фотоионизации 3p-оболочки Cl. Межоболочечное взаимодействие для таких атомов учитывалось пока еще в небольшом числе работ^{16,20,78,80–82}.

Отметим, что атомы с наполовину заполненными оболочками могут быть сравнительно просто рассмотрены с помощью весьма естественного аппарата теории многих тел⁸. Физическое содержание этого обобщения заключается в следующем.

Согласно правилу Хунда атомы в основном состоянии обладают максимально возможным спином S . В таком случае все электроны в полузаполненной оболочке имеют одинаковые проекции спина μ , например для определенности вверх \uparrow . При этом все состояния с разными m заполнены и, следовательно, полный орбитальный момент оболочки и атома $L = 0$. Электроны полузаполненной оболочки могут обмениваться лишь с половиной электронов из заполненной оболочки. Это приводит к расщеплению последней на два дополнительных уровня, отличающихся состояниями с разными проекциями спинов электронов \uparrow и \downarrow . Таким образом, уровни определяются квантовыми числами n , l и μ и остаются вырожденными лишь по проекциям орбитального момента m . Заполненные уровни удобно рассматривать как новые замкнутые оболочки, поскольку кулоновское взаимодействие не может изменить проекцию спина электрона и смешать состояния \uparrow и \downarrow . Поэтому к такому атому допустимо применять математический аппарат обычной теории многих тел, в частности, использовать метод ПСФО⁸¹. При этом в качестве базисных следует использовать волновые функции, получаемые в спин-поляризованном приближении Хартри — Фока^{83,84}.

Спин-орбитальное взаимодействие смешивает уровни со спинами \uparrow и \downarrow (за исключением s-электронов), однако, как показывают расчеты^{81,84}, в атомах с многоэлектронными полузаполненными оболочками обменное расщепление $\Delta_{\uparrow\downarrow}$ для соседних заполненных оболочек, как правило, на порядок больше спин-орбитального расщепления Δ_{SO} (см. п. 3.3). Поэтому им можно в первом приближении пренебречь.

Расщепление атомных оболочек на уровни \uparrow и \downarrow приводит к дополнительным порогам ионизации, наблюдаемым в различных процессах. В частности, можно рассматривать парциальные сечения фотоионизации электронов с этих уровней и изучать влияние на них со стороны электронов других уровней или оболочек.

3.2. Атомы с незамкнутыми ns- и np-оболочками

Наиболее простыми из атомов с незамкнутыми оболочками являются щелочные металлы, имеющие один наружный s-электрон. Для него все отличие сечения, рассчитанного в приближении Хартри — Фока, от эксперимента следует отнести за счет межоболочечного взаимодействия. В тяжелых атомах следует еще учесть и релятивистские эффекты.

Существенное влияние замкнутых оболочек на фотоионизацию наружного ns-электрона щелочных атомов было продемонстрировано рядом полуэмпирических расчетов^{27,85–89}. В работах^{27,86} межоболочечное взаимодействие

учитывалось введением поправки в дипольный матричный элемент (см. (2.12)), однако подобное приближение позволяет описать сечение фотоионизации ns -электрона лишь вблизи порога его ионизации. В других работах⁸⁶⁻⁸⁹ использовались различные модельные потенциалы, которые учитывают влияние внутренних оболочек.

Проводились расчеты и в рамках методов, основанных на теории многих тел. Результаты этих расчетов для сечений фотоионизации $4s$ -электронов K и $6s$ -электронов Cs вместе с экспериментальными данными⁹⁰⁻⁹² представлены на рис. 11. Из сравнения хартри-фоковских сечений σ_0^r и σ_0^V с экспериментальным σ видно, что роль взаимодействия с внутренними оболочками чрезвычайно велика. Учет влияния соседней ($n - 1$) p^6 -оболочки в рамках ПСФО¹⁶

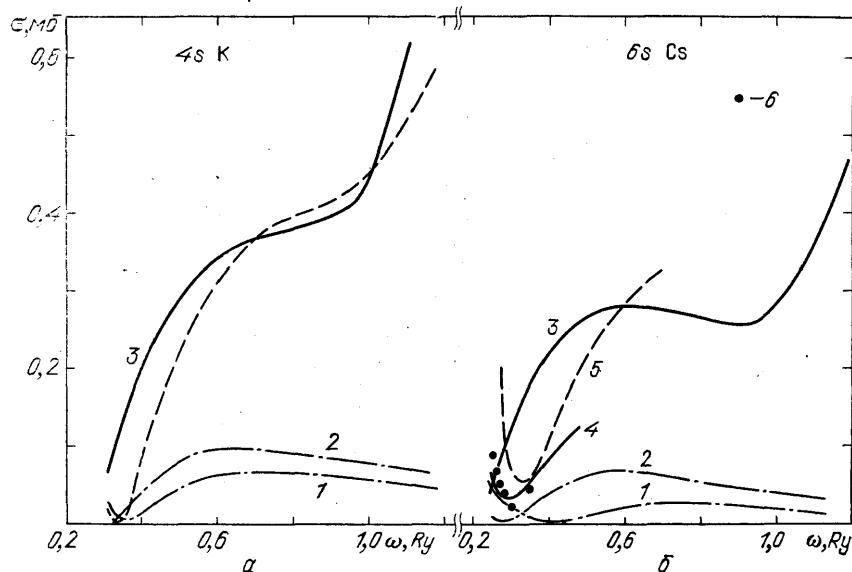


Рис. 11. Сечение фотоионизации $4s$ -электронов K (a) и $6s$ -электронов Cs (b).
Теория: 1, 2 - приближение Хартри - Фока σ_0^r и σ_0^V соответственно, 3 - ПСФО¹⁶, 4 - релятивистский расчет в рамках МТВ для Cs²⁰. Эксперимент: штриховые кривые для K и Cs(5) из⁹⁰, значки 6 - из⁹².

полностью изменил в K и Cs поведение сечения, увеличив его на порядок по сравнению с σ_0 . Однако если для атома K получено удовлетворительное количественное согласие с экспериментом (см. рис. 11), то для Cs можно говорить лишь о качественном согласии, так как минимум в расчетном сечении $6s$ -электрона сместился в допороговую область.

Расчеты в рамках других приближений также показали большую роль поляризации внутренних электронов^{20, 82, 93}. Наиболее тщательно изучено сечение ионизации $6s$ -электронов атома Cs^{82, 93}, где учитывались влияния автоионизационных состояний и релятивистских эффектов. Это привело к минимуму в сечении фотоионизации (см. рис. 11) сразу за порогом I_{6s} и к хорошему согласию с экспериментом^{90, 92}.

В атоме Li межоболочечное взаимодействие невелико: $1s^2$ -оболочка имеет малую силу осциллятора, поэтому ее влияние на $2s$ -электрон слабо³⁸. В Na влияние $2p^6$ -оболочки весьма существенно^{39, 93, 94}, хотя матричные элементы дипольных переходов в сплошной спектр $2p \rightarrow 2d, 2s$ не столь велики, как соответствующие в K, Rb, Cs.

Отметим, что наличие внешней незамкнутой ns -оболочки не оказывается существенным образом на межоболочечное взаимодействие между замкнутыми оболочками в тяжелых атомах. К примеру, в атоме Cs $5s^2$ -оболочка коллективизирована таким же образом, как в Xe под влиянием $5p^6$ - и $4d^{10}$ -оболочек¹⁶.

Межоболочечное взаимодействие в атомах с незамкнутыми np -оболочками изучено теоретически и экспериментально в меньшей степени, чем в атомах с заполненными оболочками. Причиной этого являются трудности вычислительные, о которых упоминалось в предыдущем разделе, и экспериментальные, связанные с получением этих атомов в парообразном состоянии. Имеется ряд расчетов сечений фотоионизации атомов VI и VII групп периодической системы в одночастичном приближении⁹⁵ и с учетом корреляций^{21, 74–80}. Эти расчеты свидетельствуют о том, что корреляции между электронами — как внутриоболочечные, так и межоболочечные — должны быть в этих атомах не меньше, а иногда даже и больше, чем в соседних по периодической системе атомах с заполненными оболочками.

Примером может служить сечение фотоионизации атома Cl. В нем доминирует вклад $3p^5$ -электронов, для которых, так же как в соседнем атоме Ar, велико внутриоболочечное взаимодействие. Учет последнего изменяет одночастичное сечение фотоионизации в окрестности порога $3p$ -оболочки почти в 2 раза^{76, 78, 79}. Соответствующее изменение сечения для $3p^6$ -оболочки Ar даже несколько меньше. Для следующей — $3s^2$ -оболочки Cl, так же как и в Ar, практически выполнены все условия сильного экранирования ее наружными $3p^5$ -электронами. На рис. 12 представлены результаты расчета сечения фотоионизации $3s^2$ -оболочки Cl в рамках МТВ. Влияние $3p^5$ -электронов на $3s^2$ проявляется даже сильнее, чем $3p^6$ на фотоионизацию $3s^2$ в Ar (см. рис. 4). Наличие двух порогов ионизации 3P и 1P есть проявление незамкнутости $3p$ оболочки и связано с образованием различных конечных состояний атомного остатка.

Определенный интерес представляет изучение корреляционного взаимодействия в атомах с полузаполненными np^3 -оболочками. В этих атомах, помимо обычного сильного экранирования наружными np -электронами (как в Cl и Ar) более глубоких ns -электронов, появляется существенное обратное влияние. Оно связано с большой ролью переходов в полузаполненную оболочку $ns^2np^3 \rightarrow ns^1np^4$, которые обладают значительной силой осциллятора и лежат в области дискретного спектра возбуждения атома из основного состояния. Учет взаимодействия между этим переходом и переходом в сплошной спектр из np^3 -оболочки приводит к весьма заметным изменениям в сечении ионизации np^3 .

К примеру, в атоме фосфора P, структуру наружных оболочек которого можно представить в виде $...3s\uparrow 3s\downarrow 3p^3\uparrow$, сила осциллятора $3s\downarrow \rightarrow 3p\downarrow$ -дипольного перехода f в приближении Хартри — Фока велика: $f_{3s \rightarrow 3p} = 0,86$. Включение взаимодействия между $3s\uparrow$ - $3s\downarrow$ - и $3p\uparrow$ -подуровнями приводит к существенным изменениям всех парциальных амплитуд и сечений фотоионизации. Так, сечение ионизации $3p^3$ -электронов P с учетом внутриоболочечных корреляций от значения $\sigma_{3p} \approx 70$ Мбарн на пороге быстро падает с ростом энергии ω . Под влиянием дискретного перехода $3s\downarrow \rightarrow 3p\downarrow$ сечение σ_{3p} претерпевает качественные изменения: на пороге уменьшается почти в 2 раза, затем растет с увеличением энергии и проходит через максимум. Обратное влияние $3p^3$ -электронов на фотопереходы с $3s\uparrow$ - и $3s\downarrow$ -уровней приводит к

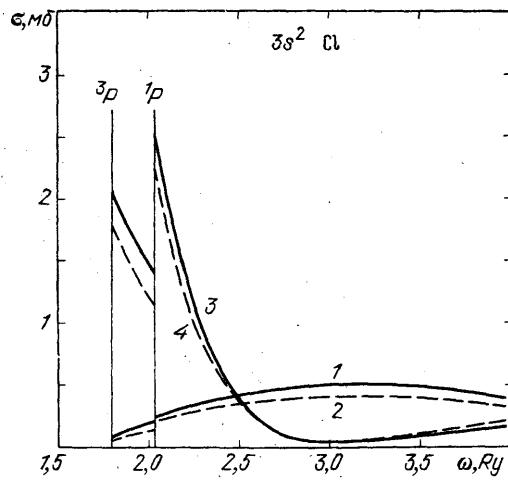


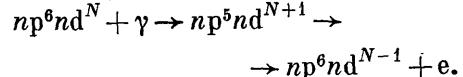
Рис. 12. Сечение фотоионизации $3s^2$ -оболочки Cl.

1,2 — приближение Хартри — Фока в г-и ∇ -формах соответственно, 3,4 — то же в рамках МТВ с учетом влияния $3p^5$ -электронов⁷⁸

тому, что сила осциллятора $3s\downarrow \rightarrow 3p\downarrow$ -перехода падает более чем в 100 раз по сравнению с хартри-фоковской и перемещается в область сплошного спектра возбуждения $3s$ -электронов, приводя к резкому возрастанию сечения фотопоглощации σ_{3s} на пороге и к сдвигу минимума в область больших энергий.

3.3. Атомы с незамкнутыми nd - и nf -оболочками

В спектре фотопоглощения атомов переходных металлов доминирует мощный максимум за порогом ионизации незаполненной nd -оболочки^{96–100}. Этот максимум в ряде экспериментальных^{96, 97} и теоретических^{81, 101–104} работ был интерпретирован как гигантский автоионизационный резонанс, связанный с дипольным переходом электрона из более глубокой заполненной np^6 -оболочки на свободные уровни в nd и дальнейшим распадом этого состояния с участием электронов этих же оболочек:



Огромная ширина «гигантских» резонансов ~1–2 эВ, почти на два порядка превышающая обычные автоионизационные ширины, есть следствие сильной связи между соседними np - и nd -оболочками.

Наибольшее число работ — как теоретических^{81, 101–104}, так и экспериментальных^{96–100, 105–108} — посвящено атому Mn, имеющему полузаполненную $3d^5$ -оболочку. Сечение фотопоглощения атома Mn в окрестности порога ионизации $3p^6$ -оболочки представлено на рис. 13. Основной вклад в сечение в этой области вносят электроны полузаполненной $3d^5$ -оболочки, однако в

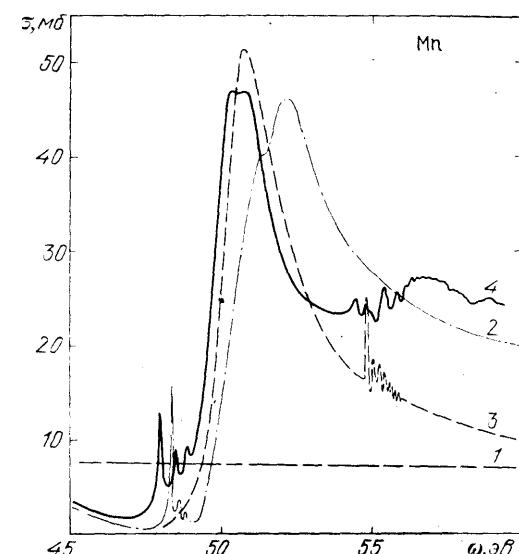


Рис. 13. Сечение фотопоглощения Mn в окрестности порога $3p^6$ -оболочки.

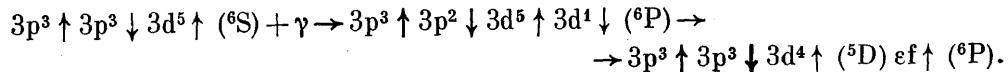
1 - без учета резонанса $3p \rightarrow 3d$, 2, 3 - с учетом $3p \rightarrow 3d$ -перехода в различных приближениях^{103, 104}, 4 - эксперимент⁹⁸

пренебрежении взаимодействием с переходами из $3p^6$ -оболочки сечение представляет собой монотонную кривую (кривая 1 на рис. 13). Учет взаимодействия этих переходов приводит к «гигантскому» резонансу и позволяет удовлетворительно описать эксперимент.

Экспериментально было установлено, что гигантский резонанс в сечении имеет сложную структуру, которая вызвана мультиплетным расщеплением $3p^53d^6$ -резонансного состояния. Методом фотоэлектронной спектроскопии были измерены⁹⁸ парциальные сечения, соответствующие различным термам конечного состояния иона Mn. Оказалось, что наибольший вклад вносится переходом из основного состояния 6S Mn I в 5D Mn II, контур линии которого изображен на рис. 14. Там же представлены результаты теоретического расчета в рамках спин-поляризованного варианта ПСФО⁸¹. Структура наружных оболочек основного состояния Mn может быть записана так⁸¹:

$$\dots 3s^1 \uparrow 3s^1 \downarrow 3p^3 \uparrow 3p^3 \downarrow 3d^5 \uparrow 4s^1 \uparrow 4s^1 \downarrow (^6S).$$

Тогда переход, дающий главный вклад в гигантский резонанс, представляется следующим образом:



Ширина этого резонанса несколько меньше (эксперимент⁹⁸ дает $\Gamma_0 \approx 1,3$ эВ, расчет в ПСФО⁸¹ — $\Gamma = 1,4$ эВ), чем в спектре фотопоглощения ($\Gamma \sim 2$ эВ), но все же остается очень большой по сравнению с типичными для обычных автоионизационных линий.

На рис. 14, б представлен вклад того же резонансного перехода в сечение фотоионизации атома Cr, имеющего две полузаполненные оболочки в основном состоянии: ...3p³₉₈↑3p³↓3d⁵↑4s¹↑(7S).

Экспериментально и теоретически¹⁰⁴, в рамках МТВ, изучен также максимум в парциальных сечениях фотоионизации наружных 4s-электронов. Их вклад в полное сечение в 20 раз меньше сечения ионизации 3d-электронов.

Отметим, что расщепление уровней одной оболочки со спинами вверх \uparrow и вниз \downarrow , обусловленное обменным взаимодействием с 3d⁵-оболочкой, довольно велико, составляя в Mn $\Delta_{\uparrow\downarrow} = 1$ эВ для 4s-оболочки и $\Delta_{\uparrow\downarrow} = 13$ эВ

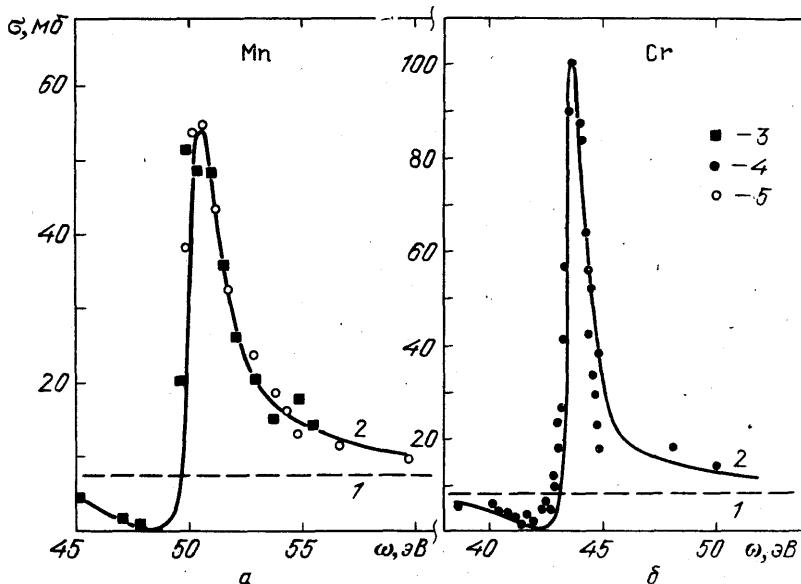


Рис. 14. Сечение фотоионизации 3d⁵-оболочек Mn и Cr в окрестности резонансного 3p↓ → 3d↓-перехода.

Теория: 1,2- ПСФО без учета и с учетом резонанса соответственно 81, Эксперимент: 3 — из 98, 4 — из 107, нормирован на расчетный максимум

для 3p-оболочки. Причем величина $\Delta_{\uparrow\downarrow}$ для 3p-алектронов значительно больше, чем расщепление, обусловленное спин-орбитальным взаимодействием $\Delta_{SO} = 1,4$ эВ. Таким образом, можно экспериментально выделять парциальные вклады этих уровней в сечение фотоионизации данной оболочки^{109, 110}.

В других атомах 4-го периода фотоионизация происходит в общем аналогичным путем при активном участии незамкнутой 3d-оболочки, только сечения имеют гораздо более сложную, чем в Mn, резонансную структуру^{99, 100}. Последнее существенно затрудняет теоретическое исследование фотоионизации этих атомов.

При переходе к более тяжелым атомам с достраивающимися 4d- или 5d-оболочками ширина гигантского автоионизационного максимума увеличивается. Так, в атоме Te с полузаполненной 4d⁵-оболочкой расчетная ширина резонанса превышает 2 эВ⁸¹.

Еще большее взаимодействие между заполненной и незаполненной оболочками наблюдается в атомах с достраивающейся 4f-оболочкой, где резонанс обусловлен дискретным переходом 4d-электрона: $4d^{10}4f^N \rightarrow 4d^94f^{N+1}$. Полные и парциальные сечения фотоионизации атомов редкоземельных элементов⁽⁴⁷⁾ и ссылки там обнаружили наличие широких ($\Gamma \sim 10-20$ эВ)

резонансов, имеющих весьма сложную структуру. Измерения в основном проводились на металлах, однако нет сомнений, что сечения фотоионизации изолированных атомов близки по величине и форме, поскольку 4d- и 4f-электроны в металле не обобществляются. Отметим, что поведение сечения, по виду напоминающее гигантский резонанс, наблюдается еще в La (наружные оболочки $6s^25d^1$)¹¹¹, однако в нем он обусловлен переходом $4d \rightarrow 4f$ в сплошной спектр f-электрона¹¹², и соответственно его воздействие на наружные оболочки аналогично влиянию $4d^{10}$ в Xe, Cs и Ba (см. п. 2.2). При переходе к последующим элементам основную силу осциллятора приобретает уже дискретный переход на свободные уровни в 4f-оболочке, который и определяет спектр фотопоглощения и межоболочечное взаимодействие в широкой области энергий.

4. УГЛОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ И ПОЛЯРИЗАЦИЯ ФОТОЭЛЕКТРОНОВ

4.1. Угловое распределение фотоэлектронов

Сечение фотоионизации определяется квадратами модулей дипольных амплитуд, поэтому оно не зависит от знаков их реальных и мнимых частей. Параметры, описывающие угловое распределение и поляризацию фотоэлектронов, определяются самими амплитудами переходов вместе с фазами рассеяния фотоэлектрона в поле иона. Поэтому исследование углового распределения и поляризации фотоэлектронов дает в принципе более подробную информацию о дипольных переходах в атомах, чем изучение парциальных сечений.

Рассмотрим угловое распределение фотоэлектронов, выбитых из оболочек с квантовыми числами n, l . При облучении неполяризованного атома не-поляризованным светом оно определяется выражением¹¹³

$$\frac{d\sigma_{nl}}{d\Omega} = \frac{\sigma_{nl}(\omega)}{4\pi} \left[1 - \frac{1}{2} \beta_{nl}(\omega) P_2(\cos \theta) \right]; \quad (4.1)$$

здесь $P_2(\cos \theta)$ — полином Лежандра, $d\Omega$ — элемент телесного угла вылета фотоэлектрона, σ_{nl} — полное сечение фотоионизации nl -оболочки:

$$\sigma_{nl}(\omega) = \sigma_{nl, el+1}(\omega) + \sigma_{nl, el-1}(\omega), \quad (4.2)$$

где $\sigma_{nl, el\pm 1}$ определяется формулами (2.1). Параметр угловой анизотропии $\beta_{nl}(\omega)$ выражается через дипольные матричные элементы $D_{l\pm 1} = \langle el \pm 1 | \hat{D} | nl \rangle$, определяемые формулами (2.2)–(2.7), и фазы рассеяния фотоэлектронов с угловыми моментами $l \pm 1 - \delta_{l\pm 1}$ ^{16, 113}.

$$\begin{aligned} \beta_{nl}(\omega) = & \frac{1}{(2l+1)(|D_{l-1}|^2 + |D_{l+1}|^2)} \left[(l-1)|D_{l-1}|^2 + (l+2)|D_{l+1}|^2 + \right. \\ & \left. + 6[l(l+1)]^{1/2} \operatorname{Re} \left\{ D_{l+1} D_{l-1}^* \exp \left[i(\delta_{l+1} - \delta_{l-1}) \right] \right\} \right]. \end{aligned} \quad (4.3)$$

Зависимость β от энергии в угловом распределении появляется в результате интерференции вкладов двух переходов $nl \rightarrow el + 1$ и $nl \rightarrow el - 1$. Амplitуды этих переходов $D_{l\pm 1}$ и их зависимость от энергии ω , как было показано выше, могут существенно меняться при учете внутриоболочечных и межоболочечных корреляций. Но внутриоболочечное взаимодействие, как правило, не приводит к качественным изменениям зависимости параметра анизотропии β от ω по сравнению с одночастичным расчетом¹⁶. Иначе обстоит дело при учете межоболочечного взаимодействия: амплитуда перехода может приобрести дополнительные нули, максимумы и минимумы, что отражается в количественных и качественных изменениях поведения β как функции ω .

В качестве примера рассмотрим угловое распределение электронов из $5p^6$ -оболочки Xe, которое достаточно подробно исследовалось как теорети-

чески^{41,114}, так и экспериментально¹¹⁵⁻¹¹⁹. Амплитуда главного дипольного $5p \rightarrow \epsilon d$ -перехода под влиянием $4d^{10}$ -оболочки весьма существенно зависит от энергии (см. рис. 2). Влияние $4d^{10}$ -электронов на амплитуду $5p \rightarrow \epsilon s$ гораздо меньше, однако и оно заметно проявляется в $\beta_{5p}(\omega)$ ¹¹⁴. Разность фаз ($\delta_{l+1} - \delta_{l-1}$) определяется в ходе вычисления соответствующих хартии-фоковских волновых функций и является плавной функцией энергии¹¹⁴.

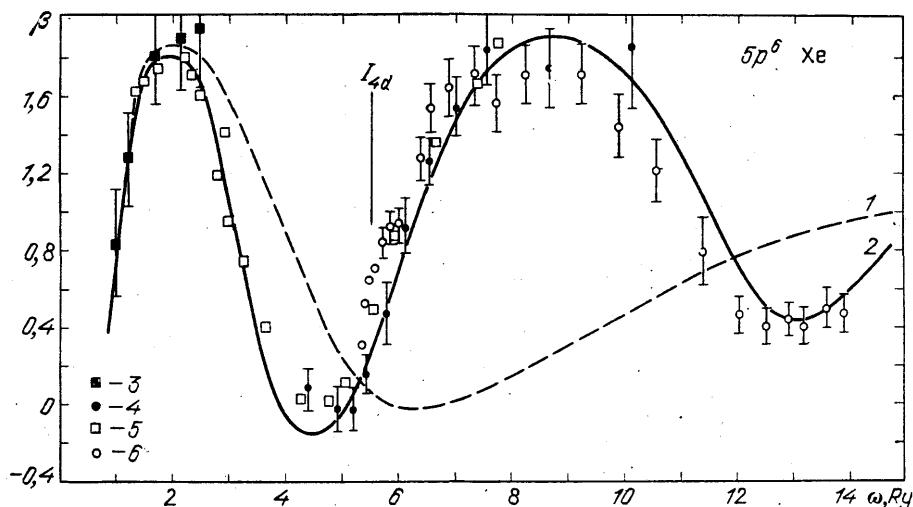


Рис. 15. Параметр анизотропии β_{5p} $5p^6$ -оболочки Хе.
Теория: 1 — без учета межболовочечного взаимодействия, 2 — с учетом влияния $4d^{10}$ -оболочки¹¹⁴,
Эксперимент: 3 — из 115, 4 — из 117, 5 — из 118, 6 — из 119

Для Хе зависимость β_{5p} от энергии кванта изображена на рис. 15. Видно, что экспериментальные данные хорошо согласуются с результатами теоретических вычислений, в которых учитывается влияние $4d^{10}$ -оболочки, приведшее к дополнительной осцилляции в β .

Поведение амплитуд и фаз волновых функций для $5p^6$ -оболочек атомов Cs и Va подобно имеющему место в Хе и приводит к появлению такой же дополнительной осцилляции в параметре анизотропии, что и в случае Хе¹¹⁴.

Сильное влияние $4d^{10}$ -оболочки распространяется не только на наружные по отношению к ней, но и на более глубокие, в частности, $4p^6$ -оболочки. Расчеты в рамках ПСФО для $4p^6$ -оболочки Pd и Хе также показали значительные изменения, происходящие в зависимости $\beta_{4p}(\omega)$ при учете влияния $4d$ -электронов¹¹⁴ *). По сравнению с $4d^{10}$ -оболочкой, $3d^6$ оказывает меньшее влияние на соседние $4p^6$ - и $3p^6$ -оболочки¹²⁰.

4.2. Угловое распределение фотоэлектронов из ns -оболочек

При исследовании углового распределения фотоэлектронов из ns -оболочек мы сталкиваемся с совместным проявлением коллективных и релятивистских эффектов в атоме^{19, 121, 122}.

В нерелятивистском приближении электроны из s -оболочек обладают лишь одним дипольным переходом $ns \rightarrow \epsilon p$. Поэтому из формулы (4.3) получаем, что $\beta_{ns} = 2$ при всех энергиях кванта ω .

Однако полный момент уходящего фотоэлектрона может принимать значения $j_1 = 3/2$ и $j_2 = 1/2$. Соответствующие этим состояниям волновые функции из-за спин-орбитального взаимодействия имеют различные радиальную

*) Из-за нестабильности $4p$ -вакансии сечение σ_{4p} измерить на опыте фактически невозможно.

и энергетическую зависимость и фазы рассеяния. Волны с $j_1 = 3/2$ и $j_2 = 1/2$ интерферируют друг с другом, что приводит к зависимости углового распределения от энергии фотона. С учетом релятивистских эффектов параметр угловой анизотропии β для s-электронов имеет вид¹²³

$$\beta_{ns}(\omega) = \frac{|D_{3/2}|^2 + 2\sqrt{2}\operatorname{Re}\{D_{1/2}D_{3/2}^* \exp[i(\delta_{1/2} - \delta_{3/2})]\}}{|D_{1/2}|^2 + |D_{3/2}|^2}, \quad (4.4)$$

где $D_{3/2(1/2)} = \langle \epsilon p_{3/2(1/2)} | \hat{D} | ns \rangle$ — матричные элементы перехода в состояние с $j = 3/2$ ($1/2$), а $\delta_{3/2(1/2)}$ — соответствующие фазы упругого рассеяния фотоэлектронов в поле иона.

Расчеты параметра $\beta_{ns}(\omega)$ в одночастичном приближении Дирака — Фока проводились для s-оболочек ряда атомов (¹²¹ и ссылки там). Вычисления с учетом многоэлектронных корреляций, в том числе и межоболочечного взаимодействия, в рамках различных методов были выполнены для наружных

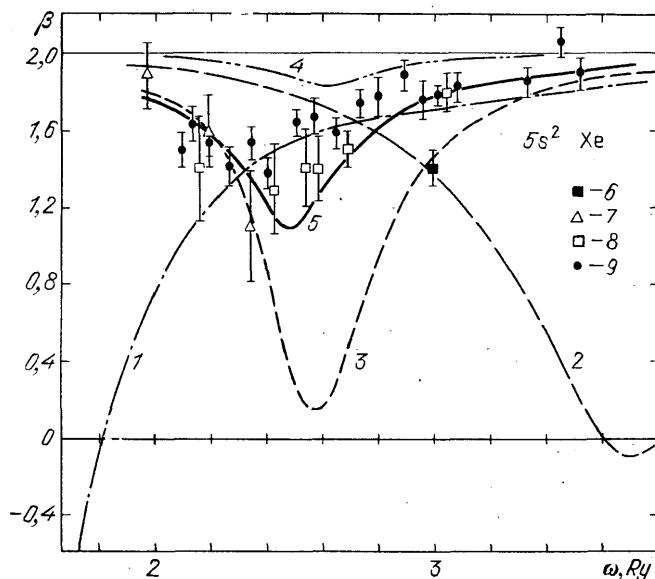


Рис. 16. Параметр анизотропии $\beta_{5s}(\omega)$ для $5s^2$ -электронов Xe.
Теория: 1 — приближение Дирака-Фока ¹²¹, 2, 3 — релятивистский вариант ПСФО с учетом взаимодействия двух ($5p^6 + 5s^2$) и трех ($5p^6 + 5s^2 + 4d^{10}$) оболочек соответственно $5s$, 4 — метод R-матрицы ⁶¹, 5 — релятивистский вариант ВЗПЛП ²⁵.
Эксперимент: 6 — из ¹²⁷, 7 — из ¹²⁸, 8 — из ¹²⁹, 9 — из ⁶⁰.

ns -оболочки атомов щелочных²⁰ и щелочно-земельных²⁸ металлов и благородных газов^{25, 55, 61, 124}. Экспериментально наиболее подробно изучены угловые распределения 4s-электронов в Kr^{125, 126} и 5s — в Xe^{60, 127—129}.

Вследствие спин-орбитального взаимодействия амплитуды (или их реальные части) $D_{3/2}$ и $D_{1/2}$ обращаются в нуль при различных энергиях, что приводит к сильной вариации в поведении $\beta_{ns}(\omega)$. На рис. 16 приведены экспериментальные данные и результаты теоретических расчетов параметра β_{5s} для атома Xe. Отметим, что в одночастичном приближении Дирака — Фока характерный минимум в β как бы сдвинут в допороговую область, что соответствует поведению одночастичного сечения фотоионизации σ_{5s} (см. рис. 6). При учете влияния $5p^6$ -оболочки (фазы $\delta_{1/2}$ и $\delta_{3/2}$ остаются прежними) минимум в сечении и соответственно в β_{5s} смещается на энергию ~ 2 Ry за порог $5s^2$ -оболочки (кривая 2 на рис. 16). Положение минимума в β_{5s} , соответствующее экспериментальному, достигается только при одновременном учете влияния $5p^6$ - и $4d^{10}$ -оболочек. Наилучшее согласие с опытом достигается в рамках релятивистского варианта зависящего от времени приближения локальной плотности (ВЗПЛП)²⁵.

Аналогичная картина наблюдается для $\beta_{4s}(\omega)$ в Kr. Существенно, что здесь последние экспериментальные данные показывают отличие от результатов расчетов в рамках релятивистских ПСФО и ВЗПЛП.

Сильное влияние межоболочечного взаимодействия проявляется также в угловом распределении валентных s-электронов атомов щелочных и щелочноzemельных металлов. Экспериментальных измерений β_{ns} для щелочных атомов в настоящее время нет, однако из сравнения релятивистских расчетов в рамках одночастичных приближений^[2] и с учетом корреляций видна существенная роль внутренних p⁶-оболочек. Скажем, для атома Cs учет влияния 5p⁶-оболочки сдвигает глубокий, доходящий практически до значения равного -1 , минимум в параметре β на величину выше 1 эВ к порогу ионизации 6s-оболочки. Этот сдвиг происходит в противоположную сторону по сравнению со сдвигом минимума β_{5s} Xe, что находится в согласии с качественной картиной влияния внутренней оболочки (см. раздел 2.4).

Для атомов щелочно-земельных металлов также в основном имеются лишь теоретические расчеты $\beta_{ns}(\omega)$ ^[28, 130]. Исключение составляет атом Hg, для которого получен ряд экспериментальных точек для $\beta_{6s}(\omega)$ ^[131, 132], однако говорить о хорошем согласии между экспериментом и теорией не приходится.

4.3. Особенности углового распределения фотоэлектронов в атомах с полузаполненными оболочками

На зависимость параметра анизотропии фотоэлектронов из незамкнутых оболочек от ω особо большое влияние оказывает взаимодействие с переходами из более глубоких оболочек на свободные уровни в незаполненной. Выше отмечалось (см. раздел 3.3), что в сечении фотопоглощения атомов с nd^N - и nf^N -оболочками эти переходы приводят к появлению гигантских резонансов с большой шириной. Они же проявляются и в угловом распределении, приводя к резонансной зависимости параметра угловой анизотропии $\beta(\omega)$ от ω .

Рассмотрим эти и некоторые другие особенности угловых распределений в атомах с незамкнутыми оболочками, связанные с межоболочечным взаимодействием, на примере атома Mn. Для него имеется ряд экспериментальных^[107–110] и теоретических исследований^[81, 104, 133] по определению энергетической зависимости $\beta(\omega)$ для фотоэлектронов из разных оболочек.

В основном состоянии Mn все электроны в полузаполненной 3d⁵-оболочке имеют одинаковые проекции спинов $\mu(\uparrow)$, а все состояния с различными m заполнены. В этом случае параметр β для 3d⁵-фотоэлектронов определяется по обычной формуле (4.3). Проведенные расчеты в рамках ПСФО^[81] и МТВ^[104] явно продемонстрировали проявление гигантского автоионизационного резонанса $3p^63d^5 \rightarrow 3p^53d^6$ (см. раздел 3.3) и в угловом распределении. На рис. 17, *a* показаны результаты расчетов зависимости $\beta(\omega)$ и экспериментальные данные^[107, 108], которые хорошо согласуются друг с другом.

Теоретическое изучение парциальных сечений фотоионизации и параметра $\beta(\omega)$ для каждого из $3p^3 \uparrow$ - и $3p^3 \downarrow$ -уровней в Cr и Mn^[133] обнаружило, помимо влияния со стороны 3d⁵↑ оболочки, сильное взаимодействие между самими $3p \uparrow$ - и $3p \downarrow$ -электронами. На пороге более глубокого по энергии $3p^3 \uparrow$ -уровня за счет воздействия его электронов в амплитуде $3p \downarrow \rightarrow 3d \downarrow$ -перехода появляется немонотонность, которая приводит к дополнительному максимуму в параметре $\beta_{3p\downarrow}$ (рис. 17, *b*). Недавние экспериментальные измерения^[109] углового распределения 3p-фотоэлектронов обнаружили дополнительный максимум, что служит определенным подтверждением большой роли взаимодействия между двумя уровнями. Имеется лишь качественное согласие теории с экспериментом. Вероятно, количественное отклонение результатов расчета от данных опыта связано с тем, что уровень $3p \uparrow$ (терм ионного состояния 6P) имеет сложную неодноэлектронную природу^[110].

В фотоэлектронном спектре 110 он проявляется только как весьма слабая структура и имеет большую ширину, нежели $3p\downarrow$ -уровень, который пред-

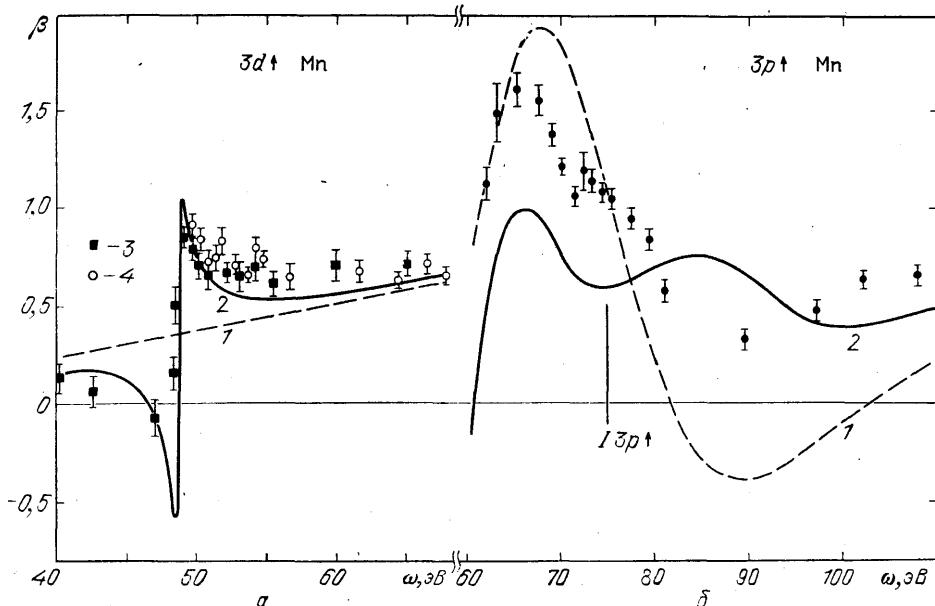


Рис. 17. Параметры анизотропии β для $3d^5\uparrow$ (a) и $3p^3\downarrow$ (b)-электронов в Mn.
a: 1, 2 - расчет без учета и с учетом влияния резонансного перехода $3p\downarrow \rightarrow 3d\downarrow$ соответственно; эксперимент: 3 - из 108, 4 - из 107. б: 1 - спин-поляризованное приближение Хартри - Фока, 2 - с учетом влияния $3d^5\uparrow$ -электронов, ● - с учетом влияния $3d\uparrow$ - и $3p\uparrow$ -электронов 133; эксперимент - из 108, 110

ставлен в спектре четким максимумом. Точный механизм межуровневого взаимодействия электронов в этом случае до конца еще не ясен.

4.4. Поляризация фотоэлектронов

Исследование поляризации фотоэлектронов дает возможность получить еще более подробную информацию об особенностях поведения дипольной амплитуды. Экспериментальное определение парциальных сечений, угловых распределений фотоэлектронов и их поляризации образует так называемый полный квантовомеханический опыт, который позволяет измерить все характеризующие фотоионизацию амплитуды, их реальные и мнимые части.

Степень поляризации электронов P определяется преимущественным направлением их спинов:

$$P = \frac{N_\uparrow - N_\downarrow}{N_\uparrow + N_\downarrow}, \quad (4.5)$$

где N_\uparrow и N_\downarrow — число фотоэлектронов с направлением спинов по и против выбранной оси. Очевидно, что поляризация отлична от нуля только при учете спин-орбитального взаимодействия, однако ее величина и поведение как функции энергии зависят от корреляционного взаимодействия в атомах, поскольку числа фотоэлектронов N_\uparrow и N_\downarrow определяются дипольными амплитудами. Рядом авторов ¹³⁴⁻¹³⁷ были получены выражения P для случаев произвольного атома и падающих поляризованного и неполяризованного фотонов. При этом было показано, что фотоэлектроны, вылетающие под любым углом, вообще говоря, обладают отличной от нуля степенью поляризации даже для падающего неполяризованного света.

В общем случае зависимость степени поляризации от энергии дается довольно сложным выражением ¹³⁶, которое упрощается для ятомов с запол-

ненными оболочками. При фотоионизации атома с заполненными оболочками неполяризованным светом степень поляризации выбитых электронов можно записать в следующем виде¹³⁶:

$$P_j = -\frac{\eta_j (\mathbf{S}[\mathbf{xk}]) (\mathbf{xk})}{1 - (1/2) \beta [(3/2) (\mathbf{xk})^2 - (1/2)]}, \quad (4.6)$$

где \mathbf{S} , \mathbf{x} и \mathbf{k} — единичные векторы, направленные вдоль спина электрона, импульса фотона и импульса электрона соответственно. Параметр β определяется (3.3), параметр η_j , так же как и β , выражается через дипольные матричные элементы $D_{l\pm 1}$ и фазы упругого рассеяния $\delta_{l\pm 1}$ ¹³⁶:

$$\eta_j = \frac{(-1)^{j-l-1/2}}{2j+1} \cdot \frac{3 [l(l+1)]^{1/2} \operatorname{Im} \{D_{l+1} D_{l-1}^* \exp [i(\delta_{l+1} - \delta_{l-1})]\}}{|D_{l+1}|^2 + |D_{l-1}|^2}. \quad (4.7)$$

При получении (4.6), (4.7) для простоты предполагалось, что матричные элементы и фазы могут быть вычислены в LS-связи, а спин-орбитальное взаимодействие приводит только к расщеплению nl -оболочки на две подоболочки с полными моментами $j = l + 1/2$ и $j = l - 1/2$.

Степень поляризации, как видно из (4.6), зависит от угла вылета фотоэлектрона, в общем случае отлична от нуля и пропорциональна параметру

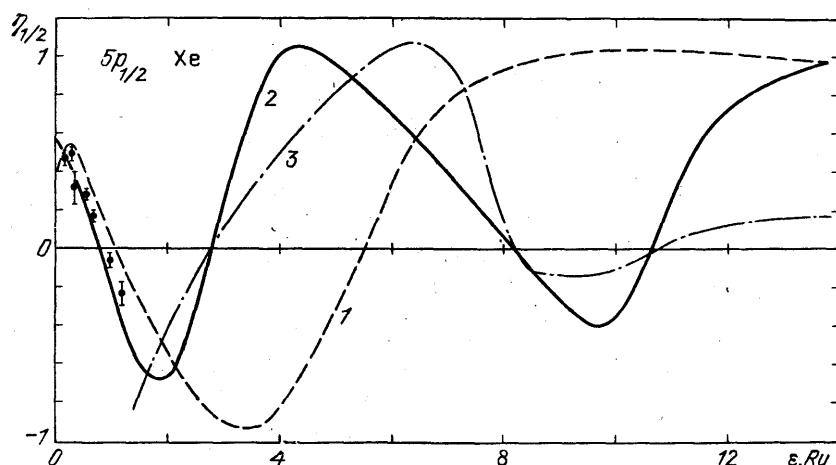


Рис. 18. Зависимость параметра $\eta_{1/2}$ от энергии фотоэлектрона для $5p_{1/2}$ -подоболочки Xe. Теория: 1, 2 - ПСФО без учета влияния $4d^{10}$ -оболочки и с учетом соответственно¹³⁶, 3 - амплитуда $5p \rightarrow ed$ -перехода в отн. ед.; эксперимент - из^{138, 139}

η_j . Поскольку последний непосредственно выражается через произведение амплитуд, то степень поляризации фотоэлектронов как функция энергии весьма чувствительна к вариациям амплитуд дипольных переходов, а следовательно, и к проявлениям межоболочечного взаимодействия.

На рис. 18 показан параметр $\eta_{1/2}$ для бр_{1/2}-подоболочки Xe в зависимости от энергии. Амплитуда $5p \rightarrow ed$ -перехода претерпевает сильные изменения под влиянием $4d^{10}$ -оболочки (см. рис. 2), которые отразились в зависимости $P_{1/2}(\omega)$. Степень поляризации буквально повторяет все особенности амплитуды $5p \rightarrow ed$. Амплитуда $5p \rightarrow es$ -перехода изменяется с ростом ϵ монотонно, и влияние $4d$ -электронов не приводит к изменению ее знака. Исключение составляет первое обращение P в нуль, которое происходит из-за прохождения разности фаз через π . Имеющиеся экспериментальные данные^{138, 139} хорошо согласуются с расчетом. К сожалению, в той области энергий, где появились дополнительные нули в $\eta_{1/2}$, измерений пока не проводилось. Заметим, что релятивистский расчет в рамках ПСФО¹²² оказался очень близок к нерелятивистскому.

4.5. Угловая анизотропия оже-электронов

В процессе фотоионизации внутренних атомных оболочек с полным моментом $j > 1/2$ ($l > 0$) образующиеся ионы обладают определенной выстроенностью (преимущественной ориентацией полного момента j) вдоль направления падающего фотонного пучка¹⁴⁰. Эта выстроенность, возникающая вследствие неравномерного заселения состояний с разными проекциями полного момента иона M , проявляется в анизотропии углового распределения эмиссионных фотонов или оже-электронов, испускаемых при распаде вакансии. Выстроенность ионов зависит от квадратов дипольных амплитуд¹⁴¹ иначе, чем сечение фотоионизации, и поэтому измерение угловой анизотропии электронов или фотонов также дает дополнительную независимую информацию о процессе фотоионизации.

Угловое распределение оже-электронов определяется соотношением¹⁴⁰

$$W \sim 1 + A_2^j(\omega) P_2(\cos \theta); \quad (4.8)$$

здесь θ — угол между импульсами налетающего фотона и оже-электрона, $j = l \pm 1/2$, а параметр A_2^j характеризует степень выстроенности и записывается через дипольные матричные элементы¹⁴¹:

$$A_2^j(\omega) = (-1)^{j+l+1/2} (2l+1) \left[\frac{3}{2} (2j+1) \right]^{1/2} \begin{Bmatrix} l & 2 & l \\ j & 1 & j \end{Bmatrix} \times \\ \times \frac{\begin{Bmatrix} l & 2 & l \\ 1 & l-1 & 1 \end{Bmatrix} |D_{l-1}|^2 + \begin{Bmatrix} l & 2 & l \\ 1 & l+1 & 1 \end{Bmatrix} |D_{l+1}|^2}{|D_{l-1}|^2 + |D_{l+1}|^2}. \quad (4.9)$$

Таким образом, изменение величин дипольных амплитуд, в том числе под влиянием межоболочечного взаимодействия, может существенно отразиться на угловом распределении оже-электронов.

Естественно, что выстроенность ионов появляется и при фотоионизации наружных оболочек с $j > 1/2$, в частности, $5p_{3/2}$ -подоболочки Xe, которая подвержена сильному влиянию со стороны $4d^{10}$ -оболочки (см. рис. 2). Однако экспериментальное исследование степени выстроенности весьма затруднено из-за отсутствия продуктов распада.

Иначе обстоит дело в атоме Ba, где вакансия в $5p_{3/2}$ -подоболочке, также весьма чувствительной к влиянию $4d^{10}$ -электронов, имеет возможность распада с вылетом оже-электронов из $6s^2$ -оболочки, анизотропия которых может быть определена экспериментально. На рис. 19 представлены результаты вычислений параметра $A_2^{3/2}$ для $5p_{3/2}$ -подоболочки Ba, из которых видно, что внутриоболочечное взаимодействие, хотя оно велико и сильно изменяет парциальное сечение фотоионизации, не приводит к заметным изменениям в A_2^j . Учет влияния более глубокой $4d^{10}$ -оболочки привел к дополнительной осцилляции в $A_2^{3/2}$ ¹⁴², подобной той, которая проявляется в параметре β для Xe, Cs и того же Ba¹⁴⁴.

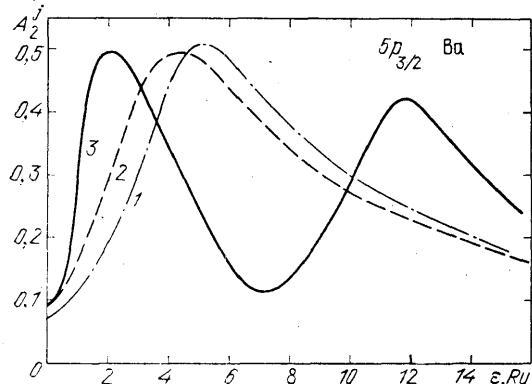


Рис. 19. Параметр угловой анизотропии $A_2^{3/2}$ вылета оже-электронов, испущенных при фотоионизации $5p_{3/2}$ -подоболочки Ba.

Расчетные кривые: 1 - приближение Хартри - Фока, 2 - ПСФО с учетом внутриоболочечных корреляций, 3 - ПСФО с учетом влияния $4d^{10}$ -оболочки¹⁴²

определенна экспериментально. На рис. 19 представлены результаты вычислений параметра $A_2^{3/2}$ для $5p_{3/2}$ -подоболочки Ba, из которых видно, что внутриоболочечное взаимодействие, хотя оно велико и сильно изменяет парциальное сечение фотоионизации, не приводит к заметным изменениям в A_2^j . Учет влияния более глубокой $4d^{10}$ -оболочки привел к дополнительной осцилляции в $A_2^{3/2}$ ¹⁴², подобной той, которая проявляется в параметре β для Xe, Cs и того же Ba¹⁴⁴.

5. ПЕРЕСТРОЙКА ЭЛЕКТРОННЫХ ОБОЛОЧЕК

Коллективные эффекты при фотоионизации внутренних оболочек вблизи их порога носят более сложный характер, нежели у наружных. Наряду с вынужденным, происходящим под влиянием внешнего электромагнитного поля, совместным упорядоченным движением электронов одной или нескольких соседних оболочек имеют место и различные релаксационные процессы.

Релаксация, или перестройка,— сложный динамический процесс, отражающий реакцию атомных электронов на появление вакансии в одной из оболочек и ее последующий распад. Учет перестройки приводит к изменениям в амплитудах фотоионизации и взаимодействии между электронами. В разделе 5 рассмотрим основные особенности влияния перестройки на межоболочечное взаимодействие при фотоионизации атомов.

5.1. «Статическая» перестройка наружных электронных оболочек

Из качественных соображений ясно, что влияние перестройки атома на ионизацию наиболее велико вблизи порога внутренней оболочки. В самом деле, за время, в течение которого медленный фотоэлектрон покидает атом, остальные электроны успевают «почувствовать» и «подстроиться» под изменение поля, вызванное рождением вакансии и последующим ее распадом. Таким образом, медленный фотоэлектрон движется в изменяющемся во времени поле, образованном ядром и перестраивающимися электронами атома.

Учет процесса перестройки в полной мере представляет собой весьма трудную задачу. Однако существует ряд случаев, когда можно ограничиться сравнительно простыми приближениями.

Перестройка проявляется не только в изменении волновой функции вылетающего электрона, но и в отклонении энергии ионизации от хартрифоковского значения энергии уровня. Поэтому оценим время, за которое происходит перестройка электронных оболочек атома вследствие рождения вакансии, исходя из разности истинного потенциала ионизации I_{nl} и собственным значением энергии E_{nl} электрона в приближении Хартри — Фока для nl -оболочки:

$$\tau_{nl} \sim |E_{nl} - I_{nl}|^{-1}. \quad (5.1)$$

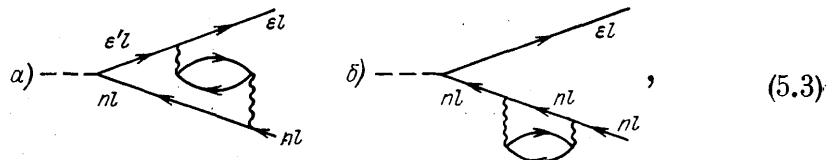
Если $|E_{nl}| = I_{nl}$, то перестройки не происходит ($\tau_{nl} \rightarrow \infty$). Время перестройки атомных оболочек, связанное с распадом вакансии во внутренней оболочке, можно определить из соотношения $T_{nl} \sim 1/\Gamma_{nl}$, где Γ_{nl} — полная ширина вакансии в nl -оболочке. Для фотоэлектрона со скоростью $v = (2e)^{1/2}$ ($e > 0$ — его энергия) время ухода из атома равно $t \sim R/(2e)^{1/2}$, где R — радиус атома. Ясно, что перестройка существенна, когда $t \gg T_{nl}, \tau_{nl}$.

Изучение влияния перестройки значительно упрощается в случае, когда выполняются условия

$$T_{nl} \gg t \gg \tau_{nl}. \quad (5.2)$$

При этом влиянием распада вакансии на процесс фотоионизации можно пренебречь, а движение фотоэлектрона с момента его рождения можно рассматривать в статическом самосогласованном поле уже полностью перестроенного атомного остатка с дыркой в nl -оболочке. Это составляет содержание приближения «статической» перестройки⁴⁵. Она учитывается соответствующим выбором одночастичных волновых функций электрона и дырки, которые в дальнейшем могут использоваться в уравнениях ПСФО или других методах.

Использование обобщенного таким образом метода ПСФО приводит к учету диаграмм, выходящих за рамки ПСФО (см. (2.4) и (2.6)), которые в низшем порядке теории возмущений имеют вид



где амплитуда а) учитывает экранирование оставшимися электронами взаимодействия между фотоэлектроном и дыркой ($\epsilon' l'$; $\epsilon l'$), амплитуда б) — поправку к энергии и волновой функции дырочного состояния ($\epsilon l'$). Экранировка уменьшает амплитуду фотоионизации и соответственно сечение вблизи порога. Конкретные расчеты для ряда промежуточных и внутренних оболочек⁴⁵ показали существенность влияния статической перестройки на сечение фотоионизации. На примере $4d^{10}$ -оболочки Xe, Cs, Ba⁴⁵ и La¹¹² было показано, что влияние перестройки тем существеннее, чем в большей степени сечение фотоионизации оболочки сосредоточено вблизи порога ионизации. Чем больше максимум в сечении отодвинут от порога, тем роль перестройки меньше.

Уменьшение амплитуд фотоионизации внутренних оболочек вследствие перестройки приводит к уменьшению их влияния на фотоионизацию

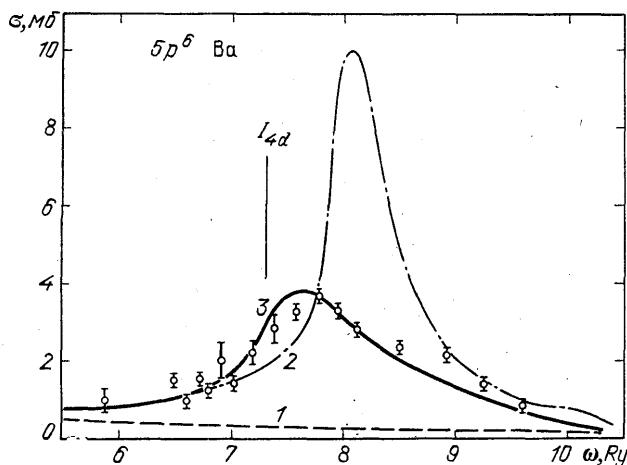


Рис. 20. Сечение фотоионизации $5p^6$ -оболочки Ba в окрестности порога $4d^{10}$.

Теория: 1 - без учета влияния $4d^{10}$ -оболочки, 2 - ПСФО с учетом влияния $4d^{10}$ -оболочки, 3 - с учетом перестроенной $4d^{10}$ -оболочки⁴⁵; эксперимент⁴⁴ нормирован на максимум сечения

наружных. Необходимым условием влияния перестройки на межоболочечное взаимодействие оказывается следующее временное соотношение:

$$\tau_{nl} \ll t_{nl}, \quad (5.4)$$

где t_{nl} — «время жизни» промежуточного состояния воздействующей оболочки, которое можно оценить с помощью соотношения

$$t_{nl} \sim \frac{1}{\omega - \epsilon' - I_{nl}}; \quad (5.5)$$

здесь ϵ' — энергия электрона в промежуточном состоянии. Поскольку перестройка значительна для малых ϵ' , то очевидно, что в сечении ионизации наружной оболочки влияние перестройки внутренней nl проявляется только в окрестности ее порога ионизации $\omega \sim I_{nl}$.

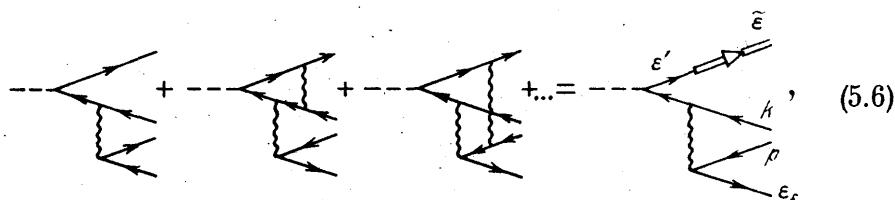
На рис. 20 приведено сечение фотоионизации $5p^6$ -оболочки Ba с учетом влияния «неперестроенной» и «перестроенной» $4d^{10}$ -оболочки, рассчитанное в рамках ПСФО⁴⁵. Аналогичные результаты для Ba были также получены в методе ВЗПЛП²³. Видно, что учет перестройки может в несколько раз изменить силу межоболочечного взаимодействия.

5.2. Распад вакансий и послестолкновительное взаимодействие

Приближение «статической» перестройки становится неприменимым, когда время жизни вакансии $\Gamma_{\text{в}}$ сравнимо со временем вылета фотоэлектрона t из атома. В этом случае за время распада дырки фотоэлектрон с малой энергией не успевает отойти достаточно далеко от оставшегося иона и «чувствует» измененное вследствие распада поле иона. При оже-распаде это новое поле соответствует заряду на единицу большему, чем первоначальное поле, образованное при поглощении кванта. Вследствие усиления притяжения медленный электрон в новом поле имеет энергию меньшую, чем ту, которую он имел бы в пренебрежении распадом вакансии. Высвобождающуюся энергию уносит быстрый оже-электрон.

Это явление, связанное с перераспределением энергии между фотоэлектроном и оже-электроном, представляет собой сильный корреляционный эффект и получило название послестолкновительного взаимодействия (PCI-post collision interaction) (¹⁷ и ссылки там). Этот эффект существенно изменяет амплитуду и соответственно сечение фотоионизации, а также распределение оже- и фотоэлектронов по энергиям. В последнее время эффекты послестолкновительного взаимодействия интенсивно изучаются как экспериментально ^{143–146}, так и теоретически ^{146–161}.

Анализ этого корреляционного эффекта упрощается, когда ширина глубокой вакансии Γ_j не слишком велика и в результате ее распада образуется достаточно быстрый электрон, так что взаимодействием с медленным фотоэлектроном можно пренебречь. Соответствующую амплитуду фотоионизации с учетом послестолкновительного взаимодействия можно записать в виде



где двойная линия обозначает волновую функцию фотоэлектрона $|\tilde{\epsilon}\rangle$ с энергией $\tilde{\epsilon}$, вычисленную в поле двукратного иона с дырками p и k . Анализическое выражение представим в виде

$$D_{\tilde{\epsilon}\epsilon_f} = \left(\sum, \int \right)_{\epsilon' \geq F} \langle j | \hat{D} | \epsilon' \rangle \frac{\langle j \epsilon_f | \hat{U} | kp \rangle \langle \epsilon' | \tilde{\epsilon} \rangle}{\omega - \epsilon' - E_j + i(\Gamma_j/2)} ; \quad (5.7)$$

здесь первый множитель под интегралом определяется из (2.2) или (2.6), $\langle j \epsilon_f | \hat{U} | kp \rangle$ — матричный элемент оже-распада вакансии j , определяемый аналогично (2.3), а последний, $\langle \epsilon' | \tilde{\epsilon} \rangle$, — интеграл перекрытия волновых функций электрона (ϵ') (в поле с дыркой j) и $(\tilde{\epsilon})$.

При учете послестолкновительного взаимодействия распределение оже-электронов по энергии уширяется и становится асимметричным вместо обычного симметричного контура Биета — Вигнера. Возникновение асимметричного контура означает, что процесс фотоионизации при малых энергиях над порогом внутренней оболочки не может быть представлен как происходящий в два этапа: сначала образование вакансии, а затем ее распад. Перераспределение энергии между фотоэлектроном и оже-электроном связывает эти два этапа в единый процесс. К примеру, результаты расчетов ¹⁴⁷, ^{150, 151} сдвига по энергии и ширины оже-линий $L_{2,3} \rightarrow M_{2,3}M_{2,3}$ в Ag вместе с экспериментальными данными ¹⁴⁴ показывает, что влияние послестолкно-

вительного взаимодействия на процесс ионизации наиболее сильно проявляется вблизи порога, а с ростом энергии фотона падает.

Учет распада вакансии изменяет и парциальные сечения фотоионизации в окрестности порога ионизуемой оболочки. Дополнительное притяжение, вызванное распадом вакансии j с образованием двух (и более) вакансий, может привести даже к захвату медленного фотоэлектрона на дискретные уровни иона-остатка. При этом амплитуда (5.6), (5.7) опишет при $\tilde{\epsilon} \Rightarrow nl$ вероятность однократной ионизации за порогом образования внутренней вакансии j . Так, расчет по (5.7) сечения однократной фотоионизации в окрестности порога $2p^6$ -оболочки Ar привел к максимуму^{57,149}, наблюдаемому в эксперименте¹⁴³. В то же время вычисленное в пренебрежении после-столкновительным взаимодействием сечение однократной ионизации, учитывающее влияние $2p^6$ -оболочки на наружные $3s^2$ - и $3p^6$ -электроны, имеет вместо максимума неглубокий минимум^{57,149}. Отметим при этом, что ширина максимума в сечении σ^* много больше ширины самого $2p$ -уровня.

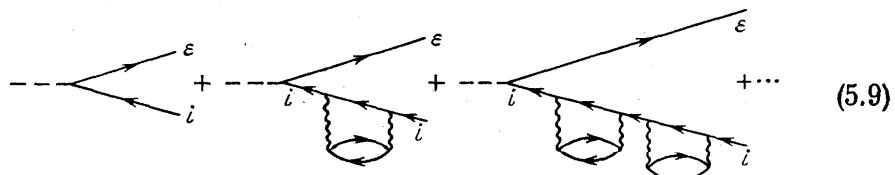
При больших Γ_j , т. е. малых временах перестройки $\tau_j \ll t$, распад вакансии можно считать происходящим мгновенно, а движение вылетевшего фотоэлектрона рассматривать уже в поле претерпевшего статическую перестройку двукратного иона. В этой упрощенной модели сечение фотоионизации пропорционально квадрату дипольной амплитуды:

$$\sigma \sim |\langle \tilde{\epsilon}_0 | \hat{D} | j \rangle|^2 \quad (5.8)$$

где $\langle \tilde{\epsilon}_0 |$ — волновая функция электрона в поле двукратного иона. Конкретные расчеты сечений фотоионизации глубоких оболочек показали, что в ряде случаев такая грубая модель хорошо описывает экспериментальные данные, в частности для $1s^2$ Ar¹⁵².

5.3. Смешивание вакансий. Спектроскопический фактор

До сих пор в разделе 5 рассматривалось влияние перестройки остова на поведение выбитого электрона и соответствующее изменение амплитуды ионизации. При этом предполагалось, что созданная вакансия является «чистым» одноэлектронным состоянием. Однако для внутренних оболочек, в особенности для тех, которые обладают слабыми переходами, это предположение часто несправедливо, и сильное примешивание более сложных конфигураций оказывает значительное влияние на их сечение фотоионизации¹⁵³. Вакансия, созданная во внутренних оболочках, за счет конфигурационного взаимодействия, представляет собой сложное атомное возбуждение, в котором наряду с электронами данной оболочки участвуют и электроны наружных оболочек. Величина, которая равна доле чистого одноэлектронного состояния с данной вакансией в рассматриваемом сложном возбуждении, называется спектроскопическим фактором уровня F ($F < 1$)^{57,153}. Доля примешивающихся более сложных состояний равна, естественно, $1 - F$. Появление спектроскопического фактора обусловлено зависимостью собственно-энергетической части вакансии Σ от энергии. Амплитуда фотоионизации, учитывающая собственно-энергетическую часть вакансии Σ , может быть записана следующим образом:



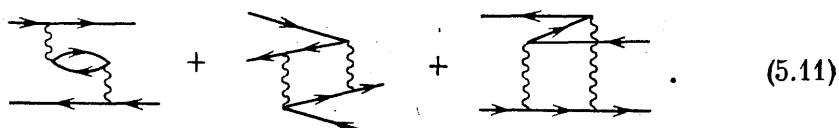
Как правило, оказывается достаточным взять Σ в наимизшем приближении (во втором порядке по межэлектронному взаимодействию). Последовательность диаграмм (5.9) позволяет учесть отличие потенциала ионизации от одночастичного за счет перестройки иона вследствие появления вакансии и смешивания чистого дырочного состояния с более сложными возбуждениями типа «две дырки + одна частица». Сечение фотоионизации, определяемое амплитудой (5.9), может быть записано в виде⁵⁷

$$\sigma(\omega) = \sigma_i(\omega) \left(1 - \frac{\partial \Sigma}{\partial \epsilon} \Big|_{\epsilon=\epsilon_i} \right)^{-1} = F_i \sigma_i(\omega), \quad (5.10)$$

где $|\epsilon_i| = I_i$ — потенциал ионизации и $\sigma_i(\omega)$ — сечение в одночастичном приближении.

Учет Σ наряду с межоболочечными взаимодействиями представляет собой довольно сложную задачу. Однако если спектроскопический фактор F оболочки, воздействующей на рассматриваемую, мало отличается от единицы (а для оболочек, обладающих сильными переходами, так обычно и случается), то влияние спектроскопического фактора ионизуемой оболочки также можно учесть с помощью (5.10)⁵⁷. При этом вместо сечения ионизации в одноэлектронном приближении $\sigma_i(\omega)$ подставляется сечение, полученное с учетом межоболочечных корреляций.

В частности, таким образом следует находить сечение ионизации ns^2 -оболочек атомов благородных газов, для которых F_{ns} сильно отличается от единицы¹⁵⁴. Так, например, для Xe $F_{5s} = 0,34$, для Ar $F_{3s} = 0,6$. Конкретные расчеты для Xe показали, что наиболее сильно смешивается вакансия $5s^{-1}$ с состояниями $5p^{-2}5d$ и $4d^{-2}6f$, т. е. с возбуждениями в соседних оболочках, которые и вносят основной вклад в σ_{5s} . Учет F_{5s} в Xe по формуле (5.10) приводит к согласию расчета с экспериментом в области энергий за куперовским минимумом, но нарушает это согласие в околовпороговой области. Однако следует учесть, что смешивание конфигураций, которое приводит к заметному отличию F от 1, изменяет и само межоболочечное взаимодействие¹⁵⁵. Матричные элементы, которые определяют изменение взаимодействия между одноэлектронными состояниями, в простейшем случае могут быть записаны в виде



Диаграммы (5.11) носят название возбуждений «2 частицы — 2 дырки». Их учет усиливает влияние соседних электронных оболочек и компенсирует уменьшение σ_{5s} из-за появления множителя F_{5s} . С ростом ω влияние состояний «2 частицы — 2 дырки» быстро убывает и сечение определяется (5.10). Кривая 4 на рис. 6, хорошо согласующаяся с данными эксперимента во всей области энергий, как раз и получена с учетом межоболочечного взаимодействия и смешивания конфигураций^{57,62}.

При больших энергиях фотона роль взаимодействий, в которых участвует фотоэлектрон, убывает, а потому корреляции, кроме учитываемых в собственно-энергетической части Σ вакансии, становятся несущественными. Таким образом, при $\omega \gg I_{ns}$ сечение σ_{ns} определяется (5.10).

5.4. «Теневые» уровни. Коллективизация оболочек

Смешивание вакансии в nl -оболочке с другими состояниями атома означает, что лишь некоторая часть ($F < 1$) интенсивности исходного уровня проявляется непосредственно в ионизации этой оболочки. Оставшаяся интенсивность уровня ($1 - F_{nl}$) передается тем состояниям, с которыми происхо-

дит смешивание. Поскольку прямое возбуждение последних в силу их более сложной структуры в процессе фотоионизации обычно маловероятно, то примесь исходного уровня nl к этим состояниям определяет в основном их «рождение». В некотором смысле подобные состояния становятся «тенью» nl , поэтому такие состояния были названы «теневыми»⁵⁷.

К «теневым» уровням можно, например, отнести дискретное возбужденное состояние в $\text{Ar}^+ 3p^{-2}3d$. Его сильное взаимодействие с $3s^{-1}$ -вакансиией вносит главный вклад в их смешивание и определяет значение спектроскопического фактора $3s^{-1}$ -уровня $F_{3s} \sim 0,6$ ¹⁵⁴. Сечение фотоионизации нейтрального атома Ar с образованием $3p^{-2}3d$ -состояния, очевидно, должно сохранять черты сечения фотоионизации самой $3s^2$ -оболочки. Впренебрежении межоболочечным взаимодействием между pr^- - и ns^2 -оболочками для сечений, если теневой уровень один, имеется соотношение

$$\sigma_{\sim ns}(\omega) = \frac{1 - F_{ns}}{F_{ns}} \sigma_{ns}(\omega), \quad (5.12)$$

где $\sigma_{\sim ns}$, σ_{ns} — сечения фотоионизации «теневого» и исходного уровней.

Однако влияние соседних многоэлектронных оболочек на ионизацию ns^2 велико, и, поскольку пороги ионизации I_{ns} и $I_{\sim ns}$ различны, соотношение $\sigma_{\sim ns}$ и σ_{ns} не определяется простым выражением (5.12). Более аккуратный

расчет был проведен для $3s \Rightarrow (3p^{-2}3d)$ -уровня в Ar⁵⁷. Как видно из рис. 21, сечение фотоионизации этого уровня похоже на σ_{3s} . Экспериментальных данных по фотоионизации этого уровня в Ar нет, однако в реакции неупругого рассеяния электронов ($e, 2e$)¹⁵⁶ обнаружен сателлитный уровень, который авторы интерпретировали как $3p^{-2}3d$.

Отметим, что в настоящее время сечения ионизации сателлитных, в том числе и «теневых», уровней интенсивно изучаются экспериментально и теоретически (в атомах благородных газов, например, в работах^{154, 157-159}).

Когда смешивание исходного уровня происходит с несколькими сложными возбуждениями или даже со сплошным спектром, все они в совокупности приобретают свойства теневых. При сильном смешивании со сплошным спектром двух- и одноэлектронной фотоионизации исходная вакансия может терять большую часть своей силы и индивидуальности, а иногда и полностью коллективизироваться. Яркий пример такого поведения вакансии дает изучение $4p$ -оболочек в атомах Xe, Cs, Ba и последующих элементов^{153, 160}. В особенности выделяется поведение $4p_{1/2}$ -уровня Xe, даже следов которого не обнаруживается в экспериментах по фотоэлектронной и оже-спектроскопии^{161, 162}. Это «исчезновение» уровня есть проявление очень сильного взаимодействия $4p^{-1}$ -состояния со сплошным спектром возбуждения $4d$ -оболочки: $4d^{-2}ef$, ep^{153} , которое приводит к очень быстрому распаду $4p_{1/2}^{-1}$ -уровня и соответственно к огромной ширине $\Gamma_{4p} > 2Ry$. Спектроскопический фактор $F_{4p_{1/2}}$ близок к нулю. Все это приводит к «размытию» $4p_{1/2}^{-1}$ -уровня, т. е. к полной его коллективизации, и в фотоэлектронном спектре в окрестности ожидаемо

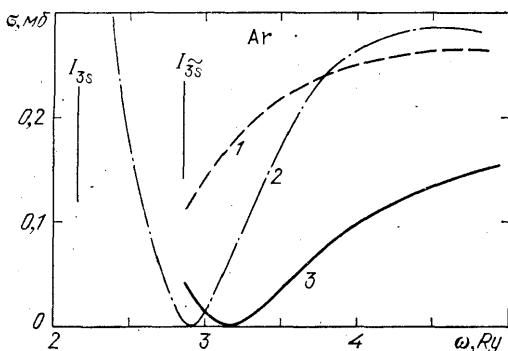


Рис. 21. Сечение фотоионизации с образованием $3s^{-1}$ - и «теневого» $3s \rightarrow (3p^{-2}3d)$ -состояний в Ar.

1 — $\sigma_{\sim 3s}$ в приближении Хартри-Фока, 2 — σ_{3s} с учетом влияния $3p^6$ -оболочки, 3 — $\sigma_{\sim 3s}$ с учетом межоболочечного взаимодействия⁵⁷

соотношение (5.12) связывает сечения ионизации. При этом сама исходная вакансия может терять большую часть своей силы и индивидуальности, а иногда и полностью коллективизироваться. Яркий пример такого поведения вакансии дает изучение $4p$ -оболочек в атомах Xe, Cs, Ba и последующих элементов^{153, 160}. В особенности выделяется поведение $4p_{1/2}$ -уровня Xe, даже следов которого не обнаруживается в экспериментах по фотоэлектронной и оже-спектроскопии^{161, 162}. Это «исчезновение» уровня есть проявление очень сильного взаимодействия $4p^{-1}$ -состояния со сплошным спектром возбуждения $4d$ -оболочки: $4d^{-2}ef$, ep^{153} , которое приводит к очень быстрому распаду $4p_{1/2}^{-1}$ -уровня и соответственно к огромной ширине $\Gamma_{4p} > 2Ry$. Спектроскопический фактор $F_{4p_{1/2}}$ близок к нулю. Все это приводит к «размытию» $4p_{1/2}^{-1}$ -уровня, т. е. к полной его коллективизации, и в фотоэлектронном спектре в окрестности ожидаемо

мой энергии его возбуждения вместо обычного для атомных уровней максимума наблюдается широкая область сплошного распределения фотоэлектронов по энергиям¹⁶⁰. Поэтому при определении сечения фотоионизации в этой области энергий необходимо вычислять амплитуды перехода в состояния сплошного спектра $4d^{-2}ef, \text{er}$.

В отличие от $4p_{1/2}^{-1}$ -вакансии, $4p_{3/2}^{-1}$ -уровню в фотоэлектронном спектре можно было бы приписать максимум при энергии связи $E \approx 10,6 \text{ Ry}$. Однако, как показывает более подробный анализ^{153,160}, этот максимум соответствует в основном дискретному состоянию $4d^{-2}4f$, с которым сильно взаимодействует $4p_{3/2}^{-1}$ -вакансия. Оставшуюся часть ее силы взяли на себя возбуждения в сплошной спектр $4d^{-2}ef$. Таким образом, $4p_{3/2}^{-1}$ -уровень также полностью коллективизирован под влиянием $4d$ -электронов.

В большой степени коллективизирован и $4s^{-1}$ -уровень за счет сильного взаимодействия с $4p$ - и $4d$ -электронами¹⁶⁰. В последующих за Хе элементах $4s$ - и $4p$ -уровни также сильно смешиваются с состояниями дискретного и непрерывного спектров $4d^{10}$ -оболочки¹⁵³.

6 ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сильное воздействие одной многоэлектронной оболочки атома на другую, амплитуда перехода которой в состоянии дискретного и непрерывного спектров сравнительно мала, проявляется в абсолютном большинстве атомов периодической системы элементов. Межоболочечное взаимодействие существенно и во многих других, помимо разобранных выше, процессах, затрагивающих электронную структуру атомов. Это относится к взаимодействию излучения не только с изолированными атомами, но и с многоатомными образованиями, находящимися в химических соединениях, кластераами, конденсированными средами. Механизм взаимодействия, в принципе, всегда одинаков, хотя в каждом отдельном случае имеется и своя специфика. Электроны наружных оболочек существенно изменяют свое состояние и при переходе от одного атома к другому, и вследствие взаимодействия с электронами соседних атомов, и при вступлении атомов в химическую связь и образовании твердых тел. Изменение состояния наружных электронов сильно сказывается на их влиянии на более глубокие электронные оболочки атомов. Состояния же электронов внутренних оболочек в большинстве случаев изменяются слабо, и поэтому, если их влияние на наружные электроны изолированного атома велико, то велико оно и на любой другой аналог наружной оболочки, например на зону проводимости или валентную зону. В этом смысле воздействие внутренних оболочек носит более общий характер и, как правило, проявляется в процессах ионизации.

В обзоре мы в основном рассматривали проявления межоболочечного взаимодействия в нейтральных атомах, поскольку в положительных ионах они изучены пока явно недостаточно. Однако очевидно, что влияние соседних оболочек на рассматриваемую должно уменьшаться с ростом заряда иона в силу того, что энергия взаимодействия электронов с ядром будет существенно превышать энергию взаимодействия между электронами.

В заключение отметим еще ряд фотопроцессов в атомах и других объектах, не рассмотренных выше и иллюстрирующих проявления межоболочечного взаимодействия.

6.1. Двукратная ионизация

Выбивание двух электронов атома при поглощении одного фотона происходит за счет межэлектронного взаимодействия. Обычно сечение двукратной фотоионизации σ^{++} существенно меньше однократной σ^+ . В легких атомах, где межэлектронные корреляции невелики, отношение $\sigma^{++}/\sigma^+ \leq 0,04$ ¹⁶³⁻¹⁶⁵. Однако для более тяжелых атомов это отношение возрастает, а в области энергий, где велико влияние внутренней оболочки, оно станов-

вится порядка, а иногда и больше единицы^{166–168}. Механизм увеличения вероятностей однократной и двукратной фотоионизации в этом случае в принципе одинаков. Внутренняя многоэлектронная оболочка играет роль резонатора, так как она, поглощая падающий фотон, усиливает электромагнитное поле, которое действует на наружные электроны. Усиленные колебания поля, в котором движутся все наружные электроны, легко «стремятся» в сплошной спектр один или два электрона, если для этого достаточно энергии фотона. Теоретические расчеты σ^{++} проведены пока только для легких атомов^{164,166}, поэтому о роли межоболочечного взаимодействия можно судить лишь из обработки экспериментальных данных¹⁶⁷.

6.2. Фотоионизация возбужденных атомов

Влияние внутренних оболочек оказывается на поведении всех электронов наружных оболочек, причем в качестве последних могут быть и электроны, находящиеся в возбужденных состояниях. Поскольку увеличиваются и пространственный, и энергетический интервалы, отделяющие возбужденный электрон от остальных атомных, то в целом следует ожидать для него

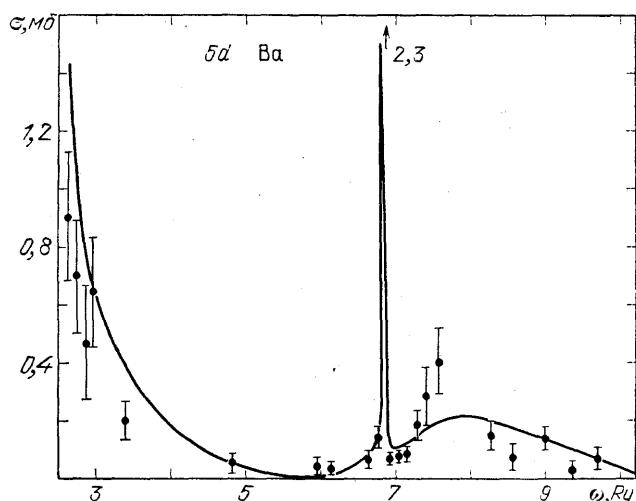


Рис. 22. Сечение σ_{5d} в Ba в окрестности порога ионизации $4d^{10}$ -оболочки¹⁷⁰

ослабления влияния взаимодействия с внутренними оболочками. Тем не менее при достаточно большой динамической поляризуемости внутренней оболочки ее влияние на амплитуды переходов возбужденного электрона может оставаться существенным. Это подтверждается результатами работы¹⁷⁰, в которой экспериментально и теоретически исследовано сечение фотоионизации электрона, возбужденного на уровень 5d в атоме Ba (рис. 22). Для энергий фотона, близких к порогу $4d^{10}$ -оболочки, прямая ионизация 5d-электронов весьма мала, а заметный максимум в окрестности $\omega \sim I_{4d}$ обусловлен влиянием $4d^{10}$ -электронов¹⁷⁰.

Исследования ионизации атомов, находящихся в возбужденных состояниях, дают возможность получить интересную информацию об изменении межоболочечного взаимодействия в зависимости от степени удаленности возбужденных одного или нескольких электронов от остова, от главных квантовых чисел уровней и их угловых моментов.

6.3. Влияние наружных оболочек в ионах и молекулах

Влияние наружной оболочки на ионизацию более глубокой может оказаться существенным не только в атомах, но и в отрицательных ионах, молекулах, кластерах, когда поведение наружных электронов не слишком отличается от атомного.

Так, расчет в рамках ПСФО сечения фототрыва 5s-электронов в отрицательном ионе I⁻ показал¹⁷¹, что влияние наружной 5p⁶-оболочки проявляется даже сильнее, чем в Xe, имеющем ту же электронную структуру. Поскольку в большинство молекул, содержащих иод, он входит в состоянии, близком к отрицательному иону, то можно утверждать, что и в этих молекулах проявится влияние наружных электронов.

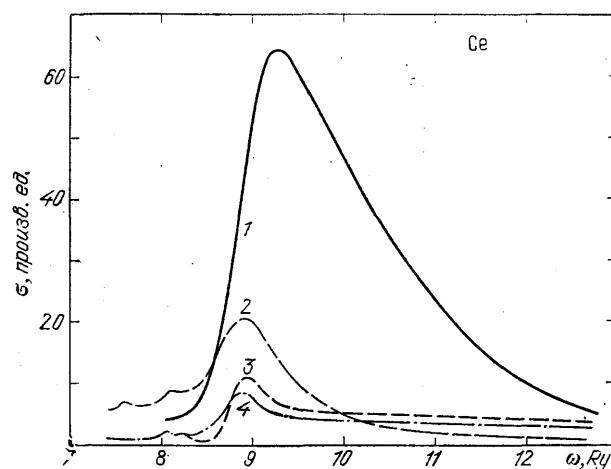
Недавно проведены расчеты сечений фотоионизации водородсодержащих молекул CH₄ и SiH₄¹⁷², имеющих «неоноподобную» и «аргоноподобную» электронные структуры. Вычисления показали¹⁷², что наружная молекулярная оболочка (аналог np⁶ в Ne и Ar) сильно изменяет амплитуду и сечение фотоионизации более глубокой оболочки, являющейся аналогом ns² в Ne и Ar.

6.4. Фотоионизация твердого тела

Для атомов, находящихся в конденсированных состояниях, аналогом наружной оболочки служит зона проводимости или валентная зона. Измерения их парциальных сечений фотоионизации в твердых телах позволяет определить особенности влияния внутренних оболочек атомов на обобществленные, делокализованные электроны и сравнить его с влиянием на связанные электроны. Такая программа только начинает осуществляться, получены первые результаты по фотоионизации 3d-переходных металлов¹⁷³ и

Рис. 23. Парциальные сечения 01 фотоионизации металлического Ce⁴⁷

1 - сечение 4d¹⁰-оболочки, 2 - сечение 5p⁶-оболочки, 3, 4 - вклады различных зон



редкоземельных элементов^{44,46,47}. Наибольшее внимание экспериментаторов привлекает область энергий фотонов, близких к порогу ионизации 4d¹⁰-оболочки (которая, как видно из предыдущих примеров, является наиболее удобным объектом для исследования межоболочечного взаимодействия). В частности, экспериментальные данные, приведенные на рис. 20 для сечения фотоионизации 5p-электронов, получены в твердом поликристаллическом Ba⁴⁴. В кристалле LaB₆⁴⁶ получено резонансное усиление за счет влияния 4d¹⁰-оболочки, сечений фотоионизации 5s-, 5p- и 5d-электронов в La. То же обнаружено и в редкоземельных металлах⁴⁶, в том числе и для электронов зоны проводимости. Из рис. 23, на котором приведены экспериментальные данные по парциальным сечениям в металлическом Ce, видно, что, хотя влияние 4d¹⁰-оболочки на электроны проводимости меньше, чем на связанные электроны, именно оно определяет величину сечения при этих энергиях. Сравнение с атомными расчетами показало^{47,80}, что в первом приближении сечения фотоионизации зонных электронов в этих металлах совпадают с соответствующими сечениями в изолированном атоме.

Обсужденными в обзоре примерами не исчерпываются различные проявления межоболочечного взаимодействия в атомах. Мы ограничились в основном только процессами фотоионизации, которые с появлением новых

мощных источников электромагнитного излучения сплошного спектра — синхротронов и накопителей — стали одними из основных методов изучения структуры вещества. В обзоре мы не касались процессов радиационного и оже-распада вакансий, в которых межоболочечное взаимодействие часто играет также определяющую роль. И распад вакансий, и каждый из перечисленных в заключении примеров представляет собой, в принципе, широкое и пока еще мало исследованное поле деятельности в атомной физике, имеющей своей целью в том числе и более точное определение структуры вещества и роли в ней межэлектронного взаимодействия.

Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе

АН СССР, Ленинград

Ленинградский политехнический институт

им. М. И. Калинина

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Х а р т р и Д. Расчеты атомных структур. — М.: ИЛ, 1960.
2. Б е т е Г., С о л п и т е р Э. Квантовая механика атомов с одним и двумя электронами. — М.: Физматгиз, 1960.
3. S l a t e r J. C. Quantum Theory of Atomic Structure. — New York: McGraw-Hill, 1960. — V. 1.
4. F a n o U., C o o r e g J. W. // Rev. Mod. Phys. 1968. V. 40. P. 441; перевод: Ф а - но У., К у п е р Д ж. Спектральные распределения сил осцилляторов в атомах. — М.: Наука, 1972.
5. С о б е л ь м а н И. И. Введение в теорию атомных спектров. — М.: Физматгиз, 1963.
6. A m u s i a M. Ya., C h e g e r k o v N. A., S h e f t e l S. I. // Phys. Lett. Ser. A. 1967. V. 27. P. 541.
7. А м у с ь я М. Я., Ч е р е п к о в Н. А., Ч е р н ы ш е в а Л. В. // ЖЭТФ, 1971. Т. 60. С. 160.
8. K e l l y H. P., S i m o n s R. L. // Phys. Rev. Lett. 1973. V. 30. P. 529.
9. B u r k e P. G., T a y l o r K. T. // J. Phys. Ser. B. 1975. V. 2. P. 2620.
10. C h a n g T. N. // Phys. Rev. Ser. A. 1977. V. 15. P. 2392.
11. S v a n s o n J. R., A r m s t r o n g L., Jr. // Ibidem. V. 16. P. 661.
12. A m u s i a M. Ya., I v a n o v V. K., C h e g e r k o v N. A., C h e r n y s h e - v a L. V. // Phys. Lett. Ser. A. 1972. V. 40. P. 361.
13. А м у с ь я М. Я., И в а н о в В. К., Ч е р е п к о в Н. А., Ч е р н ы ш е в а Л. В. // ЖЭТФ. 1974. Т. 66. С. 1537.
14. S t a r a c e A. F. // Handbuch der Physik. — Berlin: Springer-Verlag, 1982. — Bd 31. S. 1.
15. А б р и к о с о в А. А.; Г о р ъ к о в Л. П., Д з я л о ш и н с к и й И. Е. Методы квантовой теории поля в статистической физике. — М.: Физматгиз, 1962.
16. A m u s i a M. Ya., C h e g e r k o v N. A. // Case Stud. At. Phys. 1975. V. 5. P. 47.
17. K e l l y H. P. // Atomic Physic 2: Proc. of the 2nd Intern. Conference on Atomic Physics. — London: Plenum Press, 1971. — P. 227.
18. K e l l y H. R. // Phys. Scripta. 1980. V. 21. P. 448.
19. J o h n s o n W. R., L i n C. D., C h e n g K. T. // Ibidem. P. 409.
20. J o h n s o n W. R., S o f f G. // Phys. Rev. Lett. 1983. V. 50. P. 1361.
21. A r m s t r o n g L. J., F i e l d e r W. R. J. // Phys. Scripta. 1980. V. 21. P. 457.
22. C h a n g T. N., F a n o U. // Phys. Rev. Ser. A. 1976. V. 13. P. 263.
23. Z a n g w i l l A., S o v e n P. // Ibidem. 1980. V. 21. P. 1561.
Z a n g w i l l A. // Atomic Physics 8: Proc. of the 8th ICAP. — London: Plenum Press, 1983. — P. 339.
24. C h a n g J. J. // J. Phys. Ser. B. 1977. V. 10. P. 3195.
25. P a r g i a F. A., J o h n s o n W. R. // Ibidem. 1984. V. 17. P. 531.
26. S a m s o n J. A. R. // ¹⁴. — S. 123.
27. Б е р с у к е р И. Б. // ДАН СССР. 1957. Т. 113. С. 1017; Опт. и спектр. 1957. Т. 3. С. 97.
28. J o h n s o n W. R., R a d o j e v i c V., D e s m u k h P. C., C h e n g K. T. // Phys. Rev. Ser. A. 1982. V. 25. P. 337.
29. C a r t e r V. L., H u d s o n R. D., B r e i g B. L. // Ibidem. 1971. V. 4. P. 821.
30. J o h n s o n W. R., D e s m u k h P. C. // Ibidem. 1983. V. 27. P. 326.
31. C o n n e r a d e J. P., B a i g M. A., C a r t o n W. R. S., N e w s o n G. H. // Proc. Roy. Soc. Ser. A. 1980. V. 371. P. 295.
32. A l t u n Z., C a r t e r S. L., K e l l y H. P. // J. Phys. Ser. B. 1982. V. 15. P. L709; Phys. Rev. Ser. A. 1983. V. 23. P. 1947.

33. Scott P., Kingston A. E., Hibbert A.//J. Phys. Ser. B. 1983. V. 16. P. 3945.
34. Marr G. V., Austin J. M.//Ibidem. 1972. V. 2. P. 168.
35. Shannon S. P., Codling K.//Ibidem. 1978. V. 11. P. 1193.
36. Kobrin P. H., Becker U., Southworth S., Truesdale C. M., Lindle D. W., Shirley D. A.//Phys. Rev. Ser. A. 1982. V. 26. P. 842.
37. Иванов В. К., Медведев С. Ю., Соснивкер Б. А. Препринт ФТИ АН СССР № 615. — Ленинград, 1979; Опт. и спектр. 1985. Т. 58. С. 749.
38. Amusia M. Ya., Cherepkov N. A., Pavlin I., Radojevic V.//Phys. Rev. Ser. A. 1976. V. 13. P. 146.
39. Amusia M. Ya., Cherepkov N. A., Pavlin I., Radojevic V., Zivanovic Dj.//J. Phys. Ser. B. 1977. V. 10. P. 1413.
40. Desmukh P. C., Manson S. T.//Phys. Rev. Ser. A. 1983. V. 28. P. 209.
41. Amusia M. Ya., Ivanov V. K.//Phys. Lett. Ser. A. 1976. V. 59. P. 194.
42. Van der Wiel M. J., Wight G. R.//Ibidem. 1975. V. 54. P. 83.
43. West J. B., Woodruff P. R., Codling K., Houlgate R. G.//J. Phys. Ser. B. 1976. V. 9. P. 407.
44. Necht M. H., Lindau I.//Phys. Rev. Lett. 1981. V. 47. P. 821.
45. Амусия М. Я., Иванов В. К., Шейнерман С. А., Шефтель С. И.//ЖЭТФ. 1980. Т. 78. С. 910.
46. Аопо М., Чханг Т.-С., Himp sel F. J., Eastman D. E.//Sol. State Commun. 1981. V. 37. P. 471.
47. Gerken F., Barth J., Kunz C. Preprint DESY SR-82-13. — Hamburg, 1982.
48. Lynch M. J., Gardner J. L., Codling K., Marr G. V.//Phys. Lett. Ser. A. 1973. V. 43. P. 237.
49. Samson J. A. R., Gardner J. L.//Phys. Rev. Lett. 1974. V. 33. P. 671.
50. Wuilleumier F., Krause M. O.//Phys. Rev. 1974. V. 10. P. 242.
51. Houlgate R. G., West J. B., Codling K., Marr G. V.//J. Phys. Ser. A. 1974. V. 7. P. L470; J. Electron Spectr. and Rel. Phenom. 1976. V. 9. P. 205.
52. Tan K. H., Brion C. E.//Ibidem. 1978. V. 13. P. 77.
53. Lin C. D.//Phys. Rev. Ser. A. 1974. V. 9. P. 171.
54. Chang T. N.//Ibidem. 1978. V. 18. P. 1448.
55. Johnson W. R., Cheng K. T.//Ibidem. 1979. V. 20. P. 978.
56. Codling K., Houlgate R. G., West J. B., Woodruff P. R.//J. Phys. Ser. B. 1976. V. 9. P. L83.
57. Amusia M. Ya.//Adv. At. and Mol. Phys. 1981. V. 17. P. 1.
58. Adam M. Y., Wuilleumier N., Sandner N., Krummacher S., Schmidt V., Mehlhorn W.//Japan J. Appl. Phys. 1978. V. 17. P. 170.
59. Gustafsson T.//Chem. Phys. Lett. 1977. V. 51. P. 383.
60. Fahlman A., Carlson T. A., Krause M. O.//Phys. Rev. Lett. 1983. V. 50. P. 1114.
61. Huang K.-N., Starace A. F.//Phys. Rev. Ser. A. 1980. V. 21. P. 697.
62. Сухоруков В. Л., Петров И. Д., Демехин В. Ф., Лаврентьев С. В.//Изв. АН СССР. Сер. физ. 1985. Т. 49. С. 1463.
63. Inokuti M.//Rev. Mod. Phys. 1971. V. 43. P. 297.
64. Amusia M. Ya., Ivanov V. K., Sheinerman S. A.//J. Phys. Ser. B. 1976. V. 9. P. 1537.
65. Dehmer J. L., Berkowitz J.//Phys. Rev. Ser. A. 1974. V. 10. P. 484.
66. Samson J. A. R., Gardner J. L., Starace A.//Ibidem. 1975. V. 12. P. 1459.
67. Wuilleumier F., Adam M. Y., Dhez P., Sandner N., Schmidt V., Mehlhorn W.//Ibidem. 1977. V. 16. P. 646.
68. Wuilleumier F., Adam M. Y., Sandner N., Schmidt V., Mehlhorn W., Desclaux J. P.//Proc. of the V Intern. Conference on VUV Physics. — Montpellier, France, 1977. — P. 41.
69. Shannon S. P., Codling K., West J. B.//J. Phys. Ser. B. 1977. V. 10. P. 825.
70. Ong W., Manson S. T.//J. Phys. Ser. B. 1978. V. 11. P. L163; Phys. Rev. Ser. A. 1980. V. 21. P. 842.
71. Brandow B. H.//Rev. Mod. Phys. 1967. V. 39. P. 771.
72. Толмачев В. В. Теория ферми-газа. — М.: Изд-во Моск. ун-та, 1973. — С. 354.
73. Lindgren I.//J. Phys. Ser. B. 1974. V. 7. P. 2441.
74. Taylor K. T., Burke P. G.//Ibidem. 1976. V. 9. P. L353.
75. Armstrong L.//Ibidem. V. 7. P. 2320.
76. Черепков Н. А., Чернышева Л. В.//Изв. АН СССР. Сер. физ. 1977. Т. 41. С. 2518.
77. Starace A. F., Armstrong L.//Phys. Rev. Ser. A. 1976. V. 13. P. 1850.
78. Brown E. R., Carter S. L., Kelly H. P.//Phys. Lett. Ser. A. 1978. V. 66. P. 290; Phys. Rev. Ser. A. 1980. V. 21. P. 1237.
79. Lemoureux M., Farnoux F. C.//J. de Phys. 1979. Т. 40. P. 545.

80. Zangwill A., Soven P.//Phys. Rev. Lett. 1980. V. 45. P. 204.
81. Амусья М. Я., Долматов В. К., Иванов В. К.//ЖЭТФ. 1983. Т. 85. С. 115.
82. Huang K.-N., Starace A. F.//Phys. Rev. Ser. A. 1980. V. 20. P. 318.
83. Watson E. R., Freeman A. J.//Phys. Rev. 1960. V. 120. P. 1125.
84. Fadley C. S., Shirley D. A., Freeman A. J., Bagus P. S., Mallow J. V.//Phys. Rev. Lett. 1969. V. 23. P. 1397.
85. Бейгман И. Л., Вайнштейн Л. А., Шевелько В. П.//Опт. и спектр. 1970. Т. 28. С. 425.
86. Smith R. L., Labahn R. W.//Phys. Rev. Ser. A. 1970. V. 2. P. 2317.
87. Weisheit J. C.//Ibidem. 1972. V. 5. P. 1621.
88. Norcross D. W.//Ibidem. V. 7. P. 606.
89. Labahn R. W., Garbaly E. A.//Ibidem. 1974. V. 9. P. 2255.
90. Hudson R. D., Kieffer L. J.//At. Data. 1971. V. 2. P. 205.
91. Marr G. V., Creek D. M.//Proc. Roy. Soc. Ser. A. 1968. V. 304. P. 233.
92. Cook T. B., Dunning F. B., Foltz G. W., Stebbings R. F.//Phys. Rev. Ser. A. 1977. V. 15. P. 1526.
93. Chang T. N.//J. Phys. Ser. B. 1975. V. 8. P. 743.
94. Chang J. J., Kelly H. P.//Phys. Rev. Ser. A. 1975. V. 12. P. 92.
95. Manson S. T., Msezane A., Starace A. F., Shahabi S.//Ibidem. 1979. V. 20. P. 1005.
96. Connerade J. P., Mansfield M. W. D., Martin M. A. P.//Proc. Roy. Soc. Ser. A. 1976. V. 350. P. 405.
97. Bruhn R., Sonntag B., Wolff H. W.//Phys. Lett. Ser. A. 1978. V. 69. P. 9.
98. Bruhn R., Schmidt H., Schröder H., Sonntag B.//Ibidem. 1982. V. 90. P. 41.
99. Bruhn R., Schmidt E., Schröder H., Sonntag B.//J. Phys. Ser. B. 1982. V. 15. P. 2807.
100. Schmidt E., Schröder H., Sonntag B., Voss H., Wetzel H. E.//Ibidem. 1983. V. 16. P. 2961.
101. Davis L. C., Feldkamp L. A.//Sol. State Commun. 1976. V. 19. P. 413.
102. Амусья М. Я., Долматов В. К., Иванов В. К.//Письма ЖТФ. 1978. Т. 4. С. 1305.
- Amusia M. Ya., Ivanov V. K., Chernysheva L. V.//J. Phys. Ser. B. V. 14. P. L19.
103. Davis L. C., Feldkamp L. A.//Phys. Rev. Ser. A. 1978. V. 17. P. 2012.
104. Garvin L. J., Brown E. R., Carter S. L., Kelly H. P.//J. Phys. Ser. B. 1983. V. 16. P. L269.
105. Baig M. A., Connerade J. P., Newson G. H.//Proc. Roy. Soc. Ser. A. 1979. V. 367. P. 381.
106. Schmidt E., Schröder H., Sonntag B., Voss H., Wetzel H. E.//J. Phys. Ser. B. 1984. V. 17. P. 707; 1985. V. 18. P. 79.
107. Kobrin P. H.//Becker U., Truesdale C. M., Lindle D. W., Kerckhoff H. G., Shirley D. A.//J. Electron Spectr. and Rel. Phenom. 1984. V. 34. P. 129.
108. Krause M. O., Carlson T. A., Fahllman A.//Phys. Rev. Ser. A. 1984. V. 30. P. 1316.
109. Malutzki R., Banna M. S., Braun W., Schmidt V.//J. Phys. Ser. B. 1985. V. 18. P. 1735.
110. Schmidt V.//Comm. At. and Mol. Phys. 1985. V. 17. P. 1.
111. Зимкина Т. М., Фомичев В. А., Грибовский С. А., Жукова И. И.//ФТТ. 1967. Т. 9. С. 1447, 1490.
112. Amusia M. Ta., Sheftel S. L.//Phys. Lett. Ser. A. 1976. V. 55. P. 469.
113. Cooper J., Zare R. N.//J. Chem. Phys. 1968. V. 48. P. 942.
114. Амусья М. Я., Иванов В. К.//Изв. АН ССР. Сер. физ. 1977. Т. 41. С. 2509.
115. Lynch M., Codling K., Gardner A.//Phys. Lett. Ser. A. 1973. V. 43. P. 213.
116. Dehmer J. L., Chupka W. A., Berkowitz J., Jivery W. T.//Phys. Rev. Ser. A. 1975. V. 12. P. 1966.
117. Тороп Л., Morton J., West J. B.//J. Phys. Ser. B. 1976. V. 9. P. 2035.
118. Krause M. O., Carlson T. A., Woodruff P. R.//Phys. Rev. Ser. A. 1981. V. 24. P. 1374.
119. Southworth S., Becker U., Truesdale C. M., Kobrin P. H., Lindle D. W., Owaki S., Shirley D. A.//Ibidem. 1983. V. 28. P. 261.
120. Amusia M. Ya., Chernysheva L. V., Sheinerman S. A.//Phys. Lett. Ser. A. 1981. V. 82. P. 171.
121. Manson S. T., Starace A. F.//Rev. Mod. Phys. 1982. V. 54. P. 389.
122. Huang K.-N., Johnson W. R., Cheng K. T.//At. Data — Nucl. Data Tables. 1981. V. 26. P. 33.

123. Dill D.//Phys. Rev. Ser. A. 1973. V. 7. P. 1976.
124. Cherepkov N. A.//Phys. Lett. Ser. A. 1978. V. 66. P. 204.
125. Fahlman A., Carlson T. A., Krause M. O.//J. Phys. Ser. B. 1983. V. 16. P. L485.
126. Derenbach H., Schmidt V.//Ibidem. 1984. V. 17. P. 83.
127. Dehmer J. L., Dill D.//Phys. Rev. Lett. 1976. V. 37. P. 1049.
128. Wgate M. G., Southworth S. H., Kobrin P., Poliakoff E. D., Rosenberg R., Shirley D. A.//Ibidem. 1979. V. 43. P. 1661.
129. Derenbach H., Schmidt V.//J. Phys. Ser. B. 1983. V. 16. P. L337.
130. Kim Y. S., Pratt R. H., Ron A., Tseng H.//Phys. Rev. Ser. A. 1980. V. 22. P. 567.
131. Niehaus A., Ruf M. W.//Zs. Phys. 1972. Bd 252. S. 84.
132. Schonhence G., Heinzmann U., Kessler J., Sherepkov N. A.//Phys. Rev. Lett. 1982. V. 48. P. 603.
133. Amusia M. Ya., Dolmatov V. K., Ivanov V. K.//J. Phys. Ser. B. 1983. V. 16. P. L753.
134. Черепков Н. А.//ЖЭТФ. 1973. Т. 65. С. 933.
135. Lee C. M.//Phys. Rev. Ser. A. 1974. V. 10. P. 1598.
136. Cherpakov N. A.//J. Phys. Ser. B. 1979. V. 12. P. 1279.
137. Huang K.-N.//Phys. Rev. Ser. A. 1980. V. 22. P. 223.
138. Heinzmann U., Schonhence G., Kessler J.//Phys. Rev. Lett. 1979. V. 42. P. 1603.
139. Heinzmann U.//J. Phys. Ser. B. 1980. V. 13. P. 4353.
140. Flügge S., Mehlhorn W., Schmidt V.//Phys. Rev. Lett. 1972. V. 29. P. 7.
141. Berezhko E. C., Kabachnik N. M., Rostovsky V. S.//J. Phys. Ser. B. 1978. V. 11. P. 1749.
142. Berezhko E. G., Ivanov V. K., Kabachnik N. M.//Phys. Lett. Ser. A. 1978. V. 66. P. 474.
143. Van der Wiel M. J., Wight G. R., Tol R. R.//J. Phys. Ser. B. 1976. V. 9. P. L5.
144. Hanashiro H., Suzuki Y., Sasaki T., Mikuni A., Takayanagi T., Wakiya K., Suzuki H., Danjo A., Hino T., Ohtani S.//Ibidem. 1979. V. 12. P. L775.
145. Schmidt V., Krummacher S., Wuilleumier P., Dhez P.//Phys. Rev. Ser. A. 1981. V. 21. P. 1803.
146. Read F. H.//J. Phys. Ser. B. 1977. V. 10. P. L207.
147. Niehaus A.//Ibidem. P. 1845.
148. Amusia M. Ya., Kuchiev M. Yu., Sheinerman S. A., Sheftel S. I.//Ibidem. P. L535.
149. Островский В. Н.//ЖЭТФ. 1977. Т. 72. С. 2079.
150. Helenlund K., Hedman S., Asplund L., Gelius U., Siegbahn K.//Phys. Scripta. 1983. V. 27. P. 245.
151. Kuchiev M. Yu., Sheinerman S. A.//J. Phys. Ser. B. 1984. V. 18. P. L551.
152. Amusia M. Ya., Ivanov V. K., Kupchenko V. A.//Ibidem. 1981. V. 14. P. L667.
153. Wendin G.//Structure and Bonding. — Berlin; New York: Heidelberg; New York: Springer-Verlag, 1981. — P. 1. (Springer Series. of Solid State Sciences. V. 45).
154. Hansen J. E.//Comm. At. and Mol. Phys. 1982. V. 12. P. 197.
155. Amusia M. Ya., Kheifets A. S.//Phys. Lett. Ser. A. 1981. V. 82. P. 407.
156. McCarthy I. E., Weigold E.//Adv. At. and Mol. Phys. 1978. V. 14. P. 127.
157. Fahlman A., Krause M. O., Carlson T. A., Svensson A.//Phys. Rev. Ser. A. 1984. V. 30. P. 812.
158. Lindle D. W., Weimann P. A., Ferret T. A., Kobrin P. H., Truesdale C. M., Becker U., Kerckhoff H., Shirley D.//Ibidem 1986. V. 33. P. 319.
159. Петров И. Д., Сухоруков В. Л., Демехин В. Ф., Лаврентьев С. В.//Тезисы докладов Всесоюзной конференции по квантовой химии и спектроскопии твердого тела. — Свердловск, 1986. — С. 123.
160. Wendin G., Ohno M.//Phys. Scripta. 1976. V. 14. P. 148.
161. Gelius U.//J. Electron Spectr. and Rel. Phenom. 1974. V. 5. P. 985.
162. Svensson S., Martenson N., Basiliere E., Malmquist P. A., Gelius U., Siegbahn K.//Phys. Scripta. 1976. V. 14. P. 141.
163. Byron F. W., Joachain C. J.//Phys. Rev. 1967. V. 164. P. 1.
164. Carter S. L., Kelly H. P.//Ibidem. Ser. A. 1981. V. 21. P. 170.
165. Amusia M. Ya.//Comm. At. and Molec. Phys. 1981. V. 4. P. 155.
166. Samson J. A. R., Hadadad G. N.//Phys. Rev. Lett. 1974. V. 33. P. 875.
167. Van der Wiel M. J., Chang T. W.//J. Phys. Ser. B. 1978. V. 11. P. L125.

168. Connerade J. P., Rose S. J., Grant I. P.//Ibidem. 1979. V. 12. P. 291.
169. Holland D. M., Codling K., Chamberlain R. N.//Ibidem. 1981. V. 14. P. 839.
170. Bizau J. M., Cubayanes D., Gerard P., Wuilleumier F., Kelller J. C., Le Gouet J. L., Piqque J., Carre B., Ederer D., Wendum G.//Abstracts of Contributed Papers of the XIV ICPEAC. — Palo Alto, USA, 1985. — Р. 7.
171. Амусья М. Я., Грибакин Г. Ф., Иванов В. К., Чернышева Л. В. //Изв. АН СССР. Сер. физ. 1986. Т. 50. С. 1274.
172. Сухоруков В. Л., Лаврентьев С. В., Демехин В. Ф., Петров И. Д.//Хим. физика. 1984. Т. 3. С. 359.
173. Barth J., Gerken F., Kunz C.//Phys. Sev. Ser. B. 1985. V. 31. Р. 2022.