

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

539[.182+.184]

**КОЛЛАПС ОРБИТЫ ВОЗБУЖДЕННОГО ЭЛЕКТРОНА
И ОСОБЕННОСТИ АТОМНЫХ СПЕКТРОВ***Р. И. Каразия*

СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение	79
2. Двухъямный эффективный потенциал и явление коллапса (81)	
а) Условия образования двухъямного потенциала (81). б) Уровни энергии и волновые функции в случае двухъямного потенциала (83). в) Коллапс электрона в ионах и атомах (84). г) Погрешности расчета в случае коллапсирующего электрона. Многоэлектронные эффекты (87).	
3. Особенности коллапса различных электронов	88
а) Конфигурации, соответствующие возбуждению из внешней электронной оболочки (88). б) Конфигурации типа $nl^{4l+1}n'l + 1$. Приближение ХФ-ср (90). в) Конфигурации типа $nl^{4l+1}n'l + 1$. Зависимость локализации электрона от терма (92). г) Скачкообразное изменение фазы рассеяния при коллапсе электрона (96). д) Резонансное проникновение волновой функции свободного электрона во внутреннюю область атома (96).	
4. Влияние коллапса электрона на расположение уровней энергии	99
а) Аномальное изменение квантового дефекта как функции атомного номера и энергии (99). б) Парадокс связи (101). в) Расширение энергетического спектра и смешивание конфигураций (102).	
5. Особенности фотопоглощения атомов, обусловленные существованием потенциального барьера и коллапсом электрона	103
а) Исчезновение серии Ридберга и сдвиг края поглощения (103) (б перераспределение интенсивности между фотоионизацией и фотопоглощением (105). в) Природа «гигантских максимумов» поглощения (106). г) «Контролируемый коллапс» (108). д) Влияние потенциального барьера на степень выстраивания ионов при фотоионизации (108).	
6. Взаимодействие электронов малой энергии с атомом в случае двухъямного потенциала	109
а) Резонансы формы в сечении упругого рассеяния электронов на атоме (109). б) Существование узкого максимума в спектре тормозного излучения (110). в) Подавление выхода оже-электронов при ионизации атома электронами (111). г) Большой послестолкновительный оже-сдвиг (112).	
7. Заключение	112
Цитированная литература	113

1. ВВЕДЕНИЕ

Применение новых методов в оптической спектроскопии, развитие вакуумной ультрафиолетовой и рентгеновской спектроскопии дало новый импульс к изучению свойств атомов, особенно их возбужденных состояний. Оказалось, что традиционная картина ридберговских серий, монотонного изменения характеристик атомов в изоэлектронном ряду или в ряду нейтральных атомов при заполнении данной оболочки иногда нарушается. Основной причиной этих аномальных особенностей свойств атомов оказывается явление так называемого коллапса квантовой орбиты или волновой функции возбужденного электрона, которое часто сокращенно называется коллапсом электрона.

Это явление было предсказано Э. Ферми еще в 1928 г.¹ Используя решения статистического уравнения Томаса — Ферми, он показал, что при возрастании атомного номера от 55 до 60 радиус 4f-орбиты сильно сокращается; из внешней орбиты она превращается во внутреннюю, и это является причиной формирования группы редкоземельных элементов. Более подробно изменение характера волновых функций 4f- и 5f-электронов в начале групп лантанидов и актинидов на основе той же модели было рассмотрено ученицей Э. Ферми Гепперт-Майер². Она показала, что причина этого явления — специфический вид эффективного потенциала поля, в котором движется возбужденный f-электрон — потенциал принимает вид двух ям, отделенных положительным потенциальным барьером. Углубление внутренней ямы при увеличении заряда ядра приводит к скачкообразному уменьшению радиуса квантовой орбиты — ее коллапсу (этот термин еще не использовался в вышеупомянутых работах, он был позднее введен Кованом³).

Вплоть до конца шестидесятых годов явление коллапса электрона привлекало мало внимания, и лишь в связи с интенсивным изучением свойств возбужденных состояний атомов началось более широкое его исследование.

Было показано, что коллапс орбиты имеет место не только для f-, но и для возбужденных d-электронов^{4,5}. Он может происходить не только в ряду нейтральных атомов, но и в изоэлектронном ряду³, а также при изменении электронной конфигурации⁶ и даже многоэлектронного состояния атома^{6,7}. Коллапс электрона приводит к значительным изменениям — от нескольких раз до нескольких порядков — различных одно- и многоэлектронных характеристик атомов, которые зависят от волновой функции возбужденного электрона: его среднего расстояния от ядра, энергии связи, электростатического и спин-орбитального взаимодействия между оболочками, сил осцилляторов и т. д.^{3,8}. Это проявляется в энергетических спектрах атомов, в спектрах фотопоглощения рядом аномальных особенностей, их немонотонным изменением при переходе от одного элемента к другому.

Если свободный электрон движется в поле атома, эффективный потенциал которого содержит внутреннюю яму, отделенную положительным потенциальным барьером, то при энергии электрона, равной энергии квазистационарного уровня в яме, происходит скачкообразное проникновение радиальной волновой функции свободного электрона внутрь атома⁹⁻¹¹. Это явление, имеющее некоторую аналогию с коллапсом электрона дискретного спектра^{12,13}, обуславливает появление резонансов формы в спектрах фотоионизации¹² и рассеяния электронов на атомах^{14,9}, подавление выхода оже-электронов¹⁵, появление острого максимума в спектре тормозного излучения^{16,17} и т. д.

Подобные эффекты наблюдались также в спектрах поглощения молекул и твердых тел, однако причины образования потенциального барьера здесь более сложны и менее изучены. Эти результаты были систематизированы в статьях^{18,19}.

В настоящем обзоре будут рассмотрены эффекты коллапса и потенциального барьера в свободных атомах. Этим вопросам пока была посвящена лишь одна обзорная работа о неридберговских эффектах в спектрах поглощения¹². Недостаточная систематизация сведений о явлении коллапса в атомах является одной из причин, почему оно еще сравнительно мало известно и не всегда принимается во внимание при изучении атомных спектров. Хотя это явление имеет место лишь для некоторых элементов, когда конфигурация атома содержит возбужденный электрон с $l \geq 2$, или для сравнительно узкого интервала припороговых энергий, однако

в этих случаях оно может приводить к значительным эффектам и влиять на различные характеристики атомов и поэтому заслуживает внимания как экспериментаторов, так и теоретиков.

В первом разделе будет дано общее представление о причинах образования двухъямного эффективного потенциала и коллапсе орбиты электрона. Во втором разделе с помощью решений уравнений Хартри — Фока рассмотрим особенности коллапса орбиты различных электронов и его влияние на одно- и многоэлектронные величины. Последующие разделы посвящены проявлениям эффектов коллапса и потенциального барьера в энергетических спектрах атомов, спектрах фотопоглощения и на взаимодействие электронов малой энергии с атомом.

2. ДВУХЪЯМНЫЙ ЭФФЕКТИВНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ И ЯВЛЕНИЕ КОЛЛАПСА

а) У с л о в и я о б р а з о в а н и я д в у х ъ я м н о г о п о т е н ц и а л а

Явление коллапса электрона в основном изучалось в одноэлектронном нерелятивистском приближении с разделением переменных. Одноэлектронная модель является очень наглядной и позволяет качественно, а во многих случаях и количественно, понять основные особенности коллапса электрона.

Пусть волновая функция атома имеет вид антисимметризованного произведения одноэлектронных функций со связанными моментами, а в одноэлектронных функциях возможно разделение на угловые, спиновые и радиальные части. Одноэлектронные угловые функции представляют собой стандартные сферические функции, и от свойств конкретного атома зависят только радиальные волновые функции, поведение которых определяется эффективным потенциалом *):

$$\Phi(nl|r) = V(nl|r) + \frac{l(l+1)}{2r^2}. \quad (2.1)$$

$V(nl|r)$ — потенциал электростатического поля, которое создается ядром и другими электронами, а второй член в (2.1), появляющийся в одноэлектронном уравнении Шредингера при разделении переменных, соответствует классической центробежной энергии.

Потенциал удобно представить в виде

$$V(nl|r) = -\frac{Z(nl|r)}{r}, \quad (2.2)$$

где $Z(nl|r)$ — эффективный заряд ядра, который в общем случае зависит от расстояния до ядра.

В водородоподобном приближении $Z(nl|r)$ является постоянной величиной:

$$Z^H(nl|r) = Z - \sigma(nl). \quad (2.3)$$

Z — заряд ядра, $\sigma(nl)$ — постоянная экранирования. В этом приближении $\Phi(nl|r)$ всегда имеет вид одной потенциальной ямы.

Чтобы эффективный потенциал имел более сложный вид нескольких потенциальных ям, необходимым условием является зависимость эффективного заряда от r : в некотором интервале расстояний он должен вести

*) Здесь и далее, за исключением отдельно оговоренных случаев, используется атомная система единиц.

себя как r^{-n} ($n \geq 1$); тогда оба члена в (2.1) могут конкурировать между собой²⁰.

Это условие выполняется уже для потенциала Томаса — Ферми²¹. При $\mu < r < 4\mu$ ($\mu \approx 0,94 Z^{-1/3}$) функция Томаса — Ферми $r\varphi(r)/\mu$ имеет широкий максимум, и эффективный заряд здесь может быть аппроксимирован следующим выражением²⁰:

$$Z^{\text{ТФ}}(nl|r) \approx \frac{0,9Z\mu}{r}. \quad (2.4)$$

Образование двухъямного потенциала зависит от величины центростремительного члена, возрастающего квадратично с ростом l . Эффективный потенциал Томаса — Ферми содержит положительный барьер для электронов с $l \geq 3$, а если исправить его асимптотику на $-2/r$, то и для d-электронов^{22,4}.

Вышеуказанному условию удовлетворяет и более точный потенциал Хартри — Фока. Если в возбужденной оболочке nl имеется один электрон, эффективный хартри — фоковский заряд, определенный исходя из уравнений Хартри — Фока для средней энергии (ХФ-ср), имеет следующее выражение²³:

$$Z^{\text{ХФ}}(nl|r) = Z - \sum_{\substack{n'l' \\ (n'l' \neq nl)}} N_{n'l'} Y_0(n'l', n'l'|r) + Z^{06}(nl|r); \quad (2.5)$$

здесь $N_{n'l'}$ — число электронов в оболочке $n'l'$, а интегральная функция $Y_0(n'l', n'l'|r)$ представляет собой экранирующее действие электрона $n'l'$ на электрон nl ²³:

$$Y_0(nl, nl|r) = \int_0^r P^2(nl|r_1) dr_1 + r \int_r^\infty r_1^{-1} P^2(nl|r_1) dr_1, \quad (2.6)$$

где $P(nl|r)$ — одноэлектронная радиальная волновая функция, $Y_0(nl, nl|r)$ является положительной функцией, монотонно возрастающей от 0 до 1 при увеличении r ²³. Практически она достигает асимптотического значения, равного единице, на расстоянии от ядра, несколько превышающем положение основного максимума волновой функции.

$Z^{06}(nl|r)$ происходит от обменного члена в уравнении Хартри — Фока. Нелокальный обменный потенциал часто аппроксимируется локальным статистическим потенциалом Слэтера^{23, 24} (потенциал Хартри — Слэтера (ХС), его модификацию представляет потенциал Германа — Скиллмана (ГС)²⁵, в котором включено самодействие и обеспечена правильная асимптотика функции). В тех случаях, когда при решении уравнений Хартри — Фока используется локальный потенциал, он ради наглядности изображения эффективного потенциала может быть представлен в локальном виде путем деления обменного члена уравнения Хартри — Фока на решение уравнения (в тех случаях, когда $P(nl|r)$ имеет узлы, в этих точках проводится сглаживание потенциала²⁶). Полученный таким методом $Z^{06}(nl|r)$ хорошо согласуется с его статистической аппроксимацией²⁷.

Основные черты ХФ-ср эффективного потенциала определяются первыми двумя членами в (2.5). В случае конфигураций с возбужденным остовом это приближение иногда оказывается недостаточным, и следует решать уравнения Хартри — Фока для каждого терма (ХФ-т)^{23, 24}; при этом в прямой и обменной частях потенциала и эффективного заряда появляются дополнительные члены, зависящие от терма. Как будет показано в следующем разделе, зависящая от терма обменная часть заряда тоже может играть существенную роль в образовании потенциального барьера.

В случае электрона с орбитальным моментом $l \geq 2$ в некотором интервале расстояний от ядра может возникнуть конкуренция между кулоновским притяжением ядра, ослабленным действием других электронов, и центробежным отталкиванием, что приводит к возникновению двухъямного потенциала (рис. 1).

При малых значениях r эффективный заряд стремится к постоянному значению $Z(nl)$ и поведение $\Phi(nl|r)$ определяется центробежным членом, который препятствует проникновению электрона с $l \neq 0$ в область ядра. По мере удаления от ядра кулоновское притяжение сравнивается с центробежным отталкиванием — формируется потенциальная яма. Однако вследствие возрастания экранировки ядра внутренними электронами $Z(nl|r)$ быстро уменьшается при увеличении r и на расстоянии $1-3$ а. е. центробежный член может опять стать преобладающим — возникает потенциальный барьер, принимающий небольшие положительные значения²². При больших r эффективный потенциал определяется кулоновским потенциалом с $Z(nl|r) \approx 1$ — образуется внешняя потенциальная яма, имеющая водородоподобный характер. Вследствие медленного спада кулоновского потенциала она имеет большую ширину, но незначительную глубину.

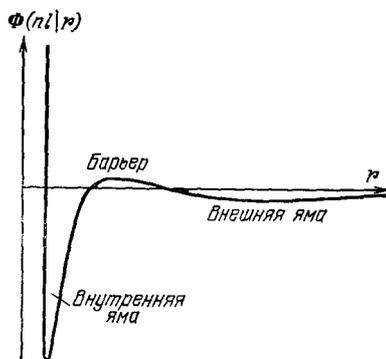


Рис. 1. Двухъямный эффективный потенциал (схематический вид).

б) Уровни энергии и волновые функции в случае двухъямного потенциала

В (2.5) лишь $Z^{об}(nl|r)$ зависит от $P(nl|r)$, поэтому потенциал для возбужденного электрона слабо зависит от квантового числа n , и $\Phi(nl|r)$ приближенно можно считать одинаковым для всей серии возбужденных состояний с тем же l , но различными числами n . (Это предположение тем точнее, чем больше n ; при малых значениях n различия в $\Phi(nl|r)$ иногда могут быть существенными^{28,29}, особенно, если одни волновые функции являются коллапсировавшими, а другие — неколлапсировавшими).

Если бы барьер был бесконечной высоты, обе ямы имели бы независимые системы уровней. В случае небольшого потенциального барьера имеется общая система уровней, которые распределены в обеих ямах^{2,30}. Вследствие малой ширины внутренней ямы она содержит лишь несколько уровней, а для некоторых значений Z она может не содержать ни одного уровня. В таком случае основные максимумы всех волновых функций электронов nl (с данным l) в соответствующих конфигурациях с этим возбужденным электроном локализованы далеко от ядра в области внешней ямы.

При возрастании заряда ядра внутренняя яма углубляется и расширяется. Когда в ней появляется энергетический уровень ниже основного уровня во внешней яме, происходит внезапное перемещение волновой функции первого возбужденного электрона данной серии в область внутренней ямы. Вследствие этого электрон с $n = l + 2$ в соответствующей конфигурации занимает нижний уровень во внешней яме, а поскольку она имеет водородоподобный характер, один узел его радиальной функции смещается в область внутренней ямы или барьера и она становится подобной неколлапсировавшей функции $P(nl|r)$ ($n = l + 1$)^{30,31}. (Если при

расчете $P(nl|r)$ ($n = l + 2$) не обеспечить выполнения условия ее ортогональности к коллапсировавшей $P(nl|r)$ ($n = l + 1$), что необходимо, когда вариационный метод применяется к возбужденному состоянию, то можно получить даже безузловую функцию, как будто второе решение для $P(nl|r)$ ($n = l + 1$)^{32,33.} При коллапсе волновой функции первого состояния любая другая функция данной серии $P(nl|r)$ становится в области внешней ямы подобна неколлапсировавшей функции $P(n - 1l|r)$, а квантовый дефект серии меняется на единицу^{30.}

Формирование внутренней ямы и изменение эффективного барьера в ряду нейтральных атомов иллюстрируются рис. 2. Вследствие сильной зависимости центростремительного члена от величины орбитального момента

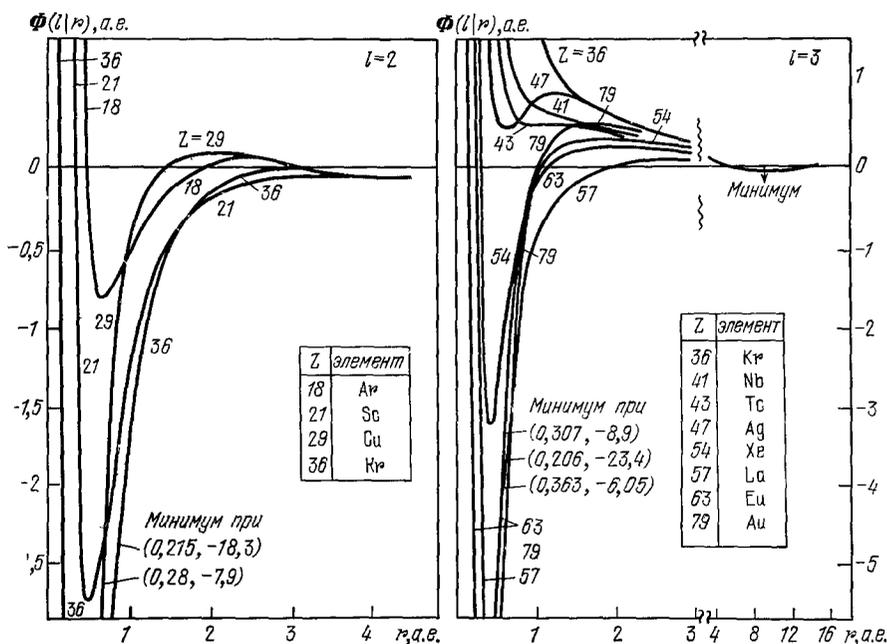


Рис. 2. Изменение эффективного потенциала для d- и f-электронов в зависимости от атомного номера²⁰ (потенциал Германа — Скильмана).

электрона барьер значительно больше для f-электронов, чем для d-электронов. Высота барьера меняется в ряду элементов немонотонным образом — наибольшей высоты он в приближении ГС достигает для Cu, Ag (или Pd) и Au после заполнения соответственно 3d-, 4d- и 5d-оболочек^{22.} За этими элементами начинает заполняться оболочка с ббльшим на единицу n , и вклад нового электрона в эффективный заряд $Y_0(nl, nl|r)$ в области барьера уже меньше компенсирует увеличение заряда на единицу, что приводит к понижению барьера.

в) Коллапс электрона в ионах и атомах

Удаление из атома электрона $n'l'$ соответствует исключению из (2.5) соответствующего члена $Y_0(n'l', n'l'|r)$. Хотя релаксация волновых функций остальных электронов частично компенсирует это увеличение эффективного заряда, все же он при ионизации атома возрастает во всем интервале расстояний, особенно в асимптотической части (рис. 3). При

увеличении степени ионизации кривые $Z(nl|r)$ и $l(l+1)/2r$ пересекаются лишь в одной точке. Таким образом, эффективный потенциальный барьер в изоэлектронном ряду быстро уменьшается, становится отрицательным и исчезает (рис. 4). Уменьшение барьера при ионизации атома тем значительнее, чем меньше среднее расстояние от ядра удаляемого электрона (чем ближе $Y_0(nl, nl|r)$ в области барьера к своему асимптотическому значению). Следовательно, коллапс электрона, обусловленный существованием потенциального барьера, возможен лишь в нейтральных атомах, отрицательных ионах и положительных ионах малой кратности ионизации.

Высказывалось мнение³⁰, что перемещение основного максимума волновой функции из внешней ямы во внутреннюю всегда должно происходить скачкообразно — в рамках самосогласованного метода невозможно получить функцию, которая имела бы значительную амплитуду в обеих

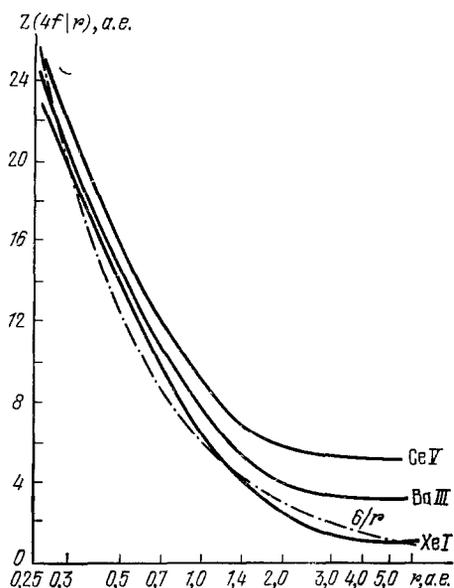


Рис. 3. Эффективный заряд $Z(4f|r)$ при разных степенях ионизации для изоэлектронного ряда Xe I $4d^9 4f$ и функция $l(l+1)/2r$ (потенциал XФ-ср).

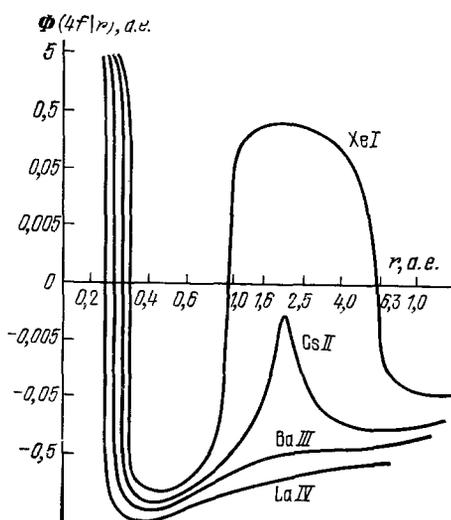


Рис. 4. Изменение эффективного потенциала $\Phi(4f|r)$ в изоэлектронном ряду Xe I $4d^9 4f$ (потенциал XФ-р).

ямах. Это оказывается верным только в случае одного возбужденного электрона с большим l в нейтральных атомах, когда имеется высокий положительный потенциальный барьер. Характерный пример такого ярко выраженного коллапса — изменение волновой функции $4f$ -электрона при переходе от Ba к La (рис. 5).

Если потенциальный барьер слабо выражен, например, для возбужденного d-электрона или в случае иона, коллапс электрона может происходить постепенно в ряду нескольких атомов³⁴ или для данного атома при увеличении степени ионизации (рис. 6), либо при изменении конфигурации⁵. В этих случаях возможно появление гибридной волновой функции, распределенной в обеих ямах, основной максимум которой имеет два горба (рис. 7). В данном случае для Ba II вследствие различий в эффективном потенциале $\Phi(nl|r)$ (его зависимости от радиальной волновой функции

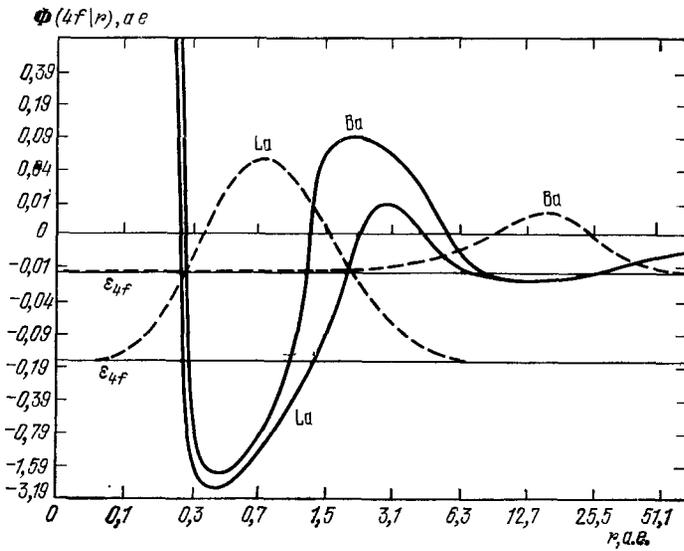


Рис. 5. Коллапс 4f-электрона при переходе от BaI6s4f к LaI 6s5d4f³⁰.
Сплошная линия — потенциал $\Phi(4f|r)$ (ХС), штриховая — радиальная волновая функция $P(4f|r)$ (она изображена в линейной шкале, нуль которой соответствует значению одноэлектронной энергии).

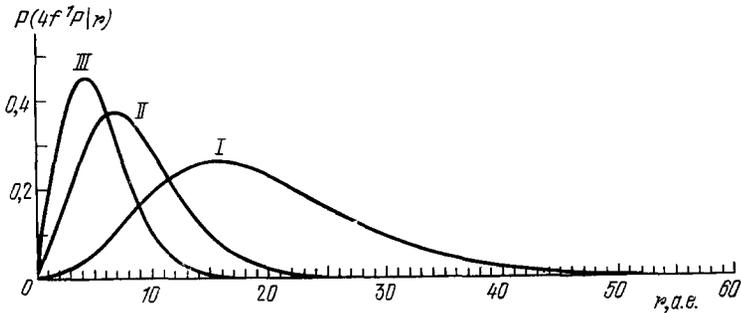


Рис. 6. Постепенное сжатие радиальной волновой функции 4f-электрона для $Ba4d^94f^1P$ при увеличении степени ионизации⁸.
Волновая функция представляет собой решение уравнений ХФ-т. Степень ионизации указана рядом с функцией.

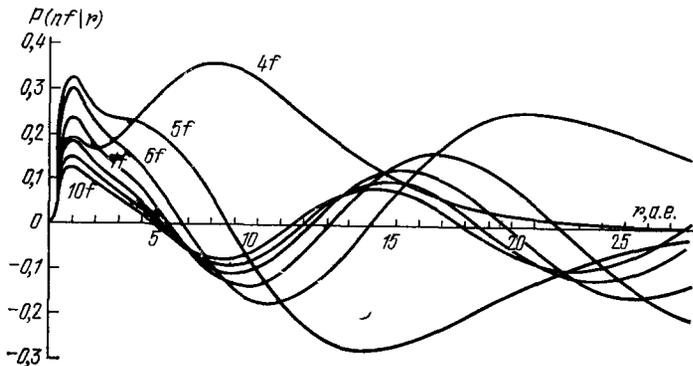


Рис. 7. Радиальные волновые функции возбужденного nl -электрона для BaII, распределенные в обоих потенциальных ямах²⁹ (решения уравнений ХФ-сп).

возбужденного электрона nl) $P(5f|r)$ оказывается больше «втянутой» во внутреннюю яму, чем $P(4f|r)$. Двухгорбая волновая функция $4f$ -электрона также была получена для Cs I $4d^9 4f^2$, когда в возбужденной оболочке имеется несколько электронов³⁵.

Даже в тех случаях, когда потенциальный барьер отсутствует (для электрона с $l \geq 2$ в поле относительно сильно ионизированного атома или для p -электрона) вблизи атомного номера, при котором данный электрон появляется в основной конфигурации, возможно сравнительно быстрое изменение локализации электрона^{36,37}. Это проявляется, например, в аномальном изменении сил осцилляторов и положений уровней энергии в изоэлектронном ряду в зависимости от Z ³⁸. Сжатие волновой функции здесь происходит в результате изменения формы ямы и опускания энергетического уровня в яме несимметрической формы. Вряд ли можно провести четкую границу между постепенным коллапсом в случае слабо выраженного отрицательного барьера и таким сжатием волновой функции, поэтому если понимать коллапс электрона в более широком смысле как быстрое изменение его волновой функции, то он охватывает и указанный случай.

г) Погрешности расчета в случае коллапсирующего электрона. Многоэлектронные эффекты

В случае критического равновесия в условиях двухъямного потенциала даже небольшое изменение потенциала может привести к существенному изменению локализации электрона. Такая ситуация имеет место, если Z для рассматриваемого атома близко к Z_k — критическому значению заряда (вообще говоря, нецелому числу), при котором должно произойти внезапное перемещение основного максимума волновой функции из внешней ямы во внутреннюю. Вблизи Z_k решение уравнений Хартри — Фока представляет значительные трудности³⁹, а если не учесть строго всех условий, которым должна удовлетворить волновая функция, могут получиться и нефизические решения. В подобных случаях даже учет некоторых многоэлектронных эффектов не всегда дает качественное согласие с экспериментом (см. раздел в) гл. 4).

Чем более резко происходит коллапс электрона, тем чувствительнее результаты расчета вблизи Z_k к приближению, однако тем уже область значений Z , где результаты сильно зависят от приближения. Корреляционные эффекты в случае неколлапсировавшего электрона имеют сравнительно малую величину — это связано со слабым перекрытием его волновой функции с функциями электронов остова. Более важную роль в возбужденных конфигурациях с двумя открытыми оболочками может играть электростатическое взаимодействие, зависящее от терма, которое обычно при решении уравнений Хартри — Фока усредняется. В этих случаях необходимо решать уравнения ХФ-г.

Сравнение результатов расчета в приближении ХФ-г с экспериментальными данными (разд. 4—5) свидетельствует, что это приближение для средних элементов и даже для лантанидов дает качественно, а во многих случаях и количественно правильные результаты уже при $|Z - Z_k| > > 1/2$. (Даже в случае волновых функций, распределенных в обеих ямах (см. рис. 7), хартри — фоковские результаты соответствуют экспериментальным данным и позволяют объяснить аномалии в изменении квантового дефекта и сил осцилляторов²⁹.) Лишь если значение Z_k находится очень близко к целому числу, возможны значительные погрешности. В таких случаях следует проявлять большую осторожность при получе-

нии и интерпретации теоретических результатов. Сопоставление с экспериментальными данными обычно позволяет дать определенный ответ, так как коллапс электрона приводит к сильным и характерным изменениям в атомных спектрах. С другой стороны, чувствительность волновой функции к приближению вблизи Z_K может быть использована для оценки точности волновой функции.

Наглядное представление о потенциальном барьере и коллапсе одноэлектронной волновой функции возможно не только в одноэлектронном приближении, но и при учете некоторых многоэлектронных эффектов. Например, в расширенном методе расчета, который учитывает радиальную корреляцию, каждый электрон в оболочке эквивалентных электронов описывается отдельной радиальной волновой функцией; для некоторого атома одни из этих функций могут быть коллапсировавшими, а другие — еще локализованными во внешней яме. Понятие одноэлектронного эффективного потенциала сохраняет силу и в многоконфигурационном приближении, только в эффективном потенциале появляются дополнительные конфигурационные члены ²⁴.

В явном виде одноэлектронное приближение и эффективный потенциал не используются в некоторых корреляционных методах, например, в методе неполного разделения переменных ⁴⁰, а также в тех приближениях, когда одновременно уточняются волновые функции начального и конечного состояний атома. Среди последних при рассмотрении взаимодействия атома с электромагнитным излучением широко применяется метод случайных фаз с обменом (RPAE) ^{41, 42, 20}. В дальнейшем мы приведем некоторые результаты, полученные методом RPAE для сечений фотопоглощения, в которых проявляются эффекты коллапса электрона и потенциального барьера (хотя само явление коллапса в этих работах не изучалось). Не имея здесь возможности остановиться на идеях этого метода, которые достаточно полно изложены, например, в работах ⁴¹⁻⁴³, укажем лишь коротко, что в нем методами теории возмущений рассматривается динамическая поляризуемость атома под внешним воздействием; при этом учитываются лишь некоторые типы диаграмм, которые важны в случае плотного электронного газа.

3. ОСОБЕННОСТИ КОЛЛАПСА РАЗЛИЧНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ

Прежде чем приступить к рассмотрению влияния коллапса электрона на различные атомные спектры, систематизируем теоретические результаты о зависимости эффекта от атомного номера, конфигурации, многоэлектронного состояния и т. д.

а) Конфигурации, соответствующие возбуждению из внешней электронной оболочки

В табл. I приведены данные, для каких элементов происходит коллапс различных электронов, если остов имеет нормальную конфигурацию — возбужден лишь один валентный электрон. Статистический метод завышает значения Z , при которых имеет место скачкообразное изменение одноэлектронной волновой функции. Нерелятивистский метод Хартри — Фока и релятивистский метод Дирака — Фока приводят к значениям, хорошо согласующимся с экспериментальными данными, полученными из оптических спектров ⁴⁵. Следует отметить, что результаты расчета нерелятивистским и релятивистским методами мало отличаются даже для достаточно больших Z .

Согласно табл. I коллапс электрона происходит для элемента, который в периодической таблице предшествует элементу, содержащему этот электрон в нормальной конфигурации атома. Увеличение энергии связи при коллапсе электрона оказывается недостаточным для появления этого

Таблица I

Атомные номера элементов, для которых происходит коллапс возбужденного d-, f- и g-электрона, если остов имеет нормальную конфигурацию^{30, 44}

Метод	Томаса-Ферми	Хартри	Хартри-Фока	Дирака-Фока	Эксперимент ⁴⁵
<i>nl</i> :					
3d	27	21	20		20
4d	45	38	38		38
5d	71	56	56		56
4f	69	58	57		57
6d	> 92	88	88	88	88?
5f	> 92	90	89	90	
7d			120	120	
6f			120	122	
5g			121	124	

электрона в нормальной конфигурации, но уже для следующего элемента в узкой внутренней яме уровень понижается настолько, что он оказывается ниже уровней других свободных одноэлектронных состояний.

Величина центробежного члена в (2.1) и высота потенциального барьера сильно зависят от орбитального углового момента электрона, поэтому наиболее ярко выраженный двухъямный потенциал имеет место для f- и g-электронов³⁰. От l также зависят положение и величина минимума внешней ямы. Подставляя в (2.1) — (2.2) асимптотическое значение Z , равное степени ионизации J , и приравнявая $d\Phi(nl|r)/dr$ нулю, получаем

$$r_{II \text{ мин}} = \frac{l(l+1)}{J},$$

$$\Phi(nl|r_{II \text{ мин}}) = -\frac{J^2}{2l(l+1)}. \quad (3.1)$$

Таким образом, в случае нейтрального атома ($J = 1$) для f-электрона минимум внешней ямы находится при 12 а. е., в то время как волновые функции электронов остова простираются практически только до 5—6 а. е. — внешняя яма имеет ярко выраженный водородоподобный характер. При коллапсе 4f-электрона его среднее расстояние от ядра уменьшается приблизительно в 15 раз, а энергия связи увеличивается почти на порядок (см. рис. 5). Далее при увеличении Z 4f-оболочка сжимается лишь несколько быстрее, чем внешние 5s-, 5p- и 6s-оболочки, а энергия связи 4f-электрона остается меньше энергии связи 5s-электрона даже до середины шестого периода³⁰.

Еще более значительные изменения происходят при коллапсе 5g-электрона. Средний радиус его орбиты для $Z = 120$ составляет около 25 а. е., а для $Z = 121$ — только 0,8 а. е.⁴⁴. Для соседних элементов происходит также коллапс 7d- и 6f-электронов, поэтому для элементов с зарядом ядра 120—125, видимо, реализуются достаточно сложные электронные конфигурации, которые содержат конкурирующие 8p-, 7d-, 6f- и 5g-электроны⁴⁴.

Для d-электрона минимум внешней ямы находится только при 6 а. е., и его коллапс приводит к значительно меньшим изменениям среднего расстояния и энергии связи электрона (рис. 8). В последующих элементах энергия связи nd-электрона становится меньше энергии связи $n + 1s$ -

электрона. В случае d-электрона форма барьера, и особенности коллапса, сильно зависят от оболочечной структуры атома³⁰.

При $l = 1$ центробежный член оказывается недостаточным для образования потенциального барьера в случае нейтральных атомов и положительных ионов^{22, 30}. Однако, исходя из зависимости эффективного заряда

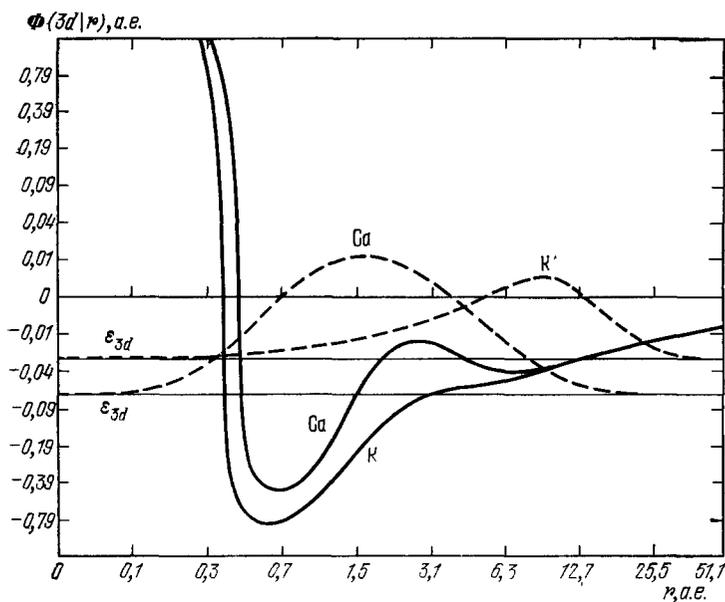


Рис. 8. Коллапс волновой функции 3d-электрона при переходе от $KI3d$ к $CaI4s3d^3$. Сплошная линия — эффективный потенциал (ХС), штриховая — радиальная волновая функция (она изображена, как на рис. 5).

от степени ионизации (см. рис. 3), можно предположить, что в отрицательных ионах возможно появление небольшого положительного потенциального барьера и для p-электрона, что может проявиться в некоторых свойствах отрицательных ионов.

Возбуждение электрона соответствует увеличению эффективного заряда ядра, поэтому в конфигурации с внутренней вакансией коллапс электрона происходит для меньшего Z , чем коллапс в конфигурации с нормальным остовом^{46, 28, 47}.

б) Конфигурации типа $n^{l^{4l+1}}n'l + 1$. Приближение ХФ-ср

Более подробно рассмотрим коллапс d- и f-электронов в возбужденных конфигурациях типа $n^{l^{4l+1}}n'l + 1$, которые важны для интерпретации спектров фотопоглощения; кроме того, коллапс здесь обладает рядом интересных особенностей.

В изоэлектронном ряду коллапс электрона происходит для более легкого элемента, чем в ряду нейтральных атомов. В случае конфигурации $Zr^5 3d$ d-электрон коллапсирует вместо кальция (см. табл. I) уже для иона калия³. Потенциальный барьер для d-электрона в ионе имеет лишь небольшую величину, поэтому сжатие волновой функции происходит постепенно в ряду нескольких элементов, что иллюстрируется изменением среднего расстояния 3d-электрона от ядра r_{3d} (рис. 9).

При коллапсе 3d-электрона значительно увеличивается перекрывание радиальной волновой функции $P(3d|r)$ с функцией 3p-электрона. Это приводит к возрастанию электростатического взаимодействия между этими оболочками: значения основных интегралов прямого ($F_2(3p, 3d)$) и обменного ($G_1(3p, 3d)$) взаимодействий увеличиваются на два порядка (рис. 10). Подобным образом меняются и значения тех же интегралов, определенные полуэмпирическим методом³. При коллапсе 3d-электрона значительно

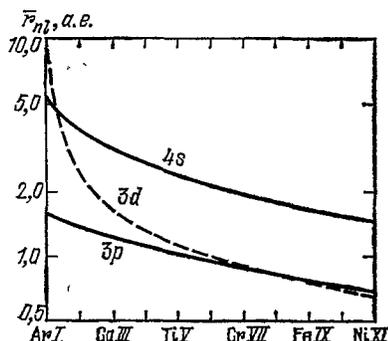


Рис. 9. Изменение среднего расстояния от ядра 3p- и 3d-электронов в изоэлектронном ряду аргона Zr^{5d} и среднего расстояния 4s-электрона в ряду Zr^{5d} .

Использовались решения уравнений ХФ с потенциалом ХС.

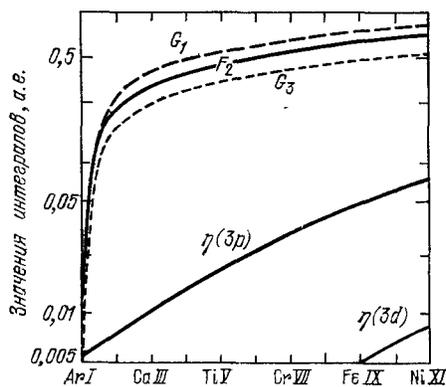


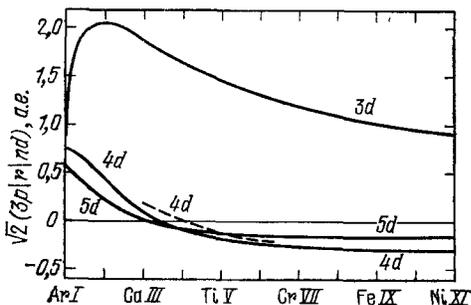
Рис. 10. Изменение интегралов электростатического взаимодействия и постоянной спин-орбитального взаимодействия в изоэлектронном ряду $ArI Zr^{5d}$ при коллапсе 3d-электрона³.

Использовались решения уравнений ХФ с потенциалом ХС.

возрастает и постоянная спин-орбитального взаимодействия $\eta(3d)$, однако при небольших степенях ионизации она остается намного меньше $\eta(3p)$, которая не претерпевает скачкообразного изменения. Следовательно,

Рис. 11. Изменение интеграла дипольного перехода $Zr^6 \rightarrow Zr^5 nd$ ($n = 3-5$) в изоэлектронном ряду $\{ArI 2p^5 nd^3\}$.

Сплошная линия — расчет с потенциалом ХС, штриховая — решения уравнений ХФ - ср. Рядом с кривой указано конечное состояние nd .



коллапс 3d-электрона в изоэлектронном ряду $Zr^5 3d$ приводит к возрастанию роли электростатического взаимодействия по сравнению со спин-орбитальным.

Аномальным образом в этом ряду изменяется и интеграл дипольного перехода ($3p|r|3d$), величина которого тоже сильно зависит от перекрывания 3p- и 3d-волновых функций (рис. 11). При переходе от $Ar I$ к $K II$ интеграл увеличивается по абсолютному значению примерно в два раза, а затем начинается его монотонное уменьшение, характерное для изоэлектронного ряда. С другой стороны, интегралы переходов из 3p-

в 4d- и 5d-оболочки почти не испытывают влияния коллапса электрона: монотонно меняясь, они проходят нулевое значение, что является причиной появления в спектре фотопоглощения минимума Купера²⁶.

Коллапс 4f-электрона в изоэлектронном ряду Xe I $4d^9 4f$ с решениями уравнений ХФ-ср изучался в²⁷. Здесь одноэлектронные и многоэлектронные величины испытывают еще более значительные скачки.

в) Конфигурации типа $nl^{4l+1}n'l + 1$.
Зависимость локализации электрона от термина

Приведенные выше результаты для конфигураций $nr^6n'd$ получены при использовании потенциала, в котором не учитываются члены, зависящие от термина. Учет этой зависимости в потенциале и в радиальных волновых функциях для конфигураций такого типа приводит к существенным уточнениям, особенно для 1P термина^{48,49,6,34}.

Терм 1P выделяется в конфигурациях $nl^{4l+1}n'l + 1$ в двух отношениях. Во-первых, в выражении для энергии этого термина коэффициент при

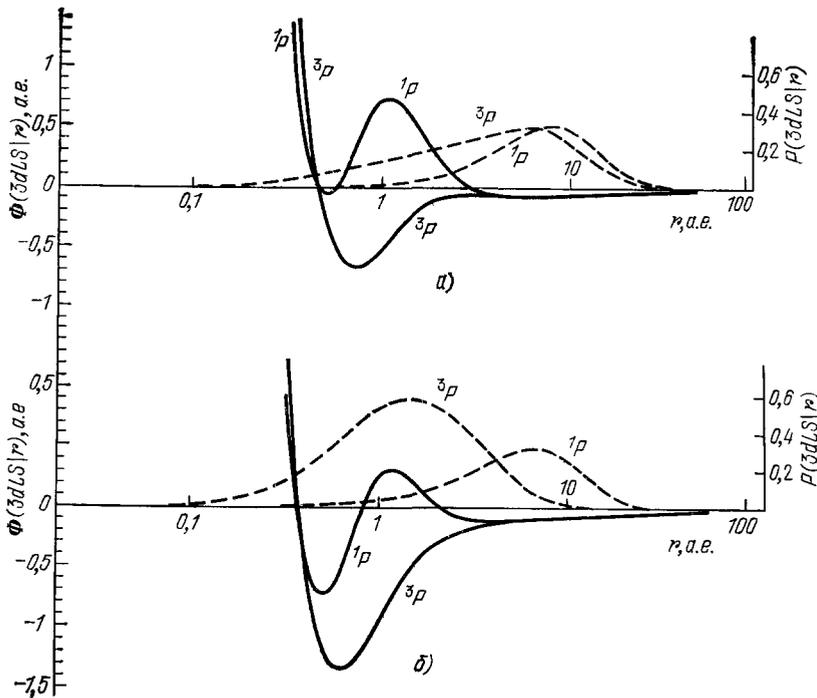


Рис. 12. Зависимость коллапса 3d-электрона от термина.

Радиальная волновая функция $P(3d LS | r)$ (пунктирные линии) и эффективный потенциал $\Phi(3d LS | r)$ (сплошные линии) для различных термов Ag I $3p^6 3d LS$ (а) и K I $3p^6 3d LS 4s$ (б). В уравнениях ХФ-т для K I электростатическое взаимодействие с 4s-электроном усреднено (рисунок получен С. И. Кучасом).

основном обменном интеграле $G_1(nl, n'l + 1)$ принимает большое положительное значение. Поэтому если электростатическое взаимодействие между открытыми оболочками больше спин-орбитального, уровень 1P_1 является верхним энергетическим уровнем этой конфигурации, значительно удаленным от основной группы уровней. Во-вторых, в случае LS-связи только

на 1P_1 возможен дипольный переход из заполненной оболочки (в промежуточной связи возможны также переходы на 3P_1 и 3D_1 уровни вследствие их смешивания с 1P_1).

Положительность обменного взаимодействия между открытыми оболочками и даже, вследствие этого, положительность всего обменного члена в некотором интервале расстояний от ядра указывает на невозможность его аппроксимации статистическим потенциалом. При изучении зависимости волновых функций этих конфигураций от терма использовались решения уравнений ХФ-т.

Большой обменный член для терма 1P приводит к существенному увеличению или возникновению положительного потенциального барьера в области $0,7-1$ а. е., где этот член дает наибольший вклад в эффективный

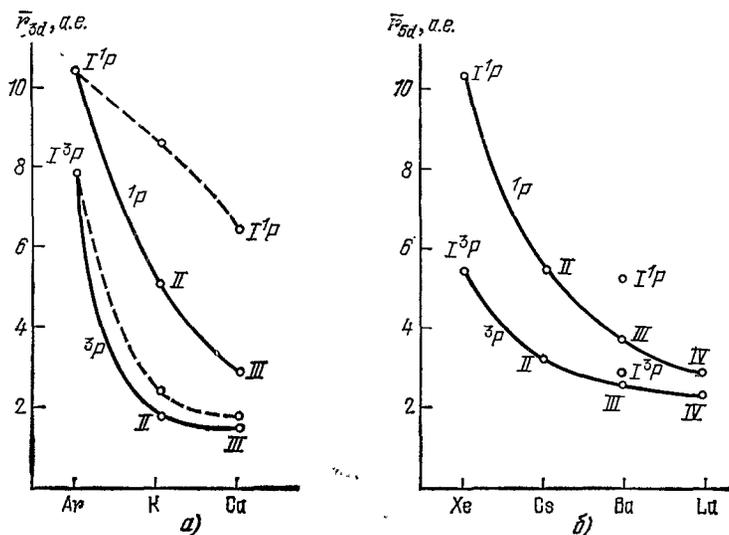


рис. 13. Изменение среднего расстояния от ядра 3d- и 5d-электронов при их коллапсе в конфигурации np^5nd в ряду нейтральных атомов (штриховые линии) или в изоэлектронном ряду (сплошные линии) (по 34).

Степень ионизации и терм np nd указаны рядом с кривыми. Взаимодействие с другими открытыми оболочками усреднено.

потенциал 8,36 . Например, для $Ag I 3p^5 3d \Phi (3d^1P \ ^7r)$ имеет значительный потенциальный барьер, высота которого достигает $0,7$ а. е., и лишь маленькую внутреннюю яму (рис. 12, а), в то время как для терма 3P , как и для других термов основной группы, имеется лишь небольшой отрицательный барьер, а внутренняя яма имеет минимум в области положительного барьера для 1P . Вследствие этого радиальные волновые функции 3d-электрона для этих многоэлектронных состояний существенно различаются, хотя обе функции соответствуют неколлапсировавшему электрону.

При переходе от $Ag I$ к $K I$ максимум радиальной волновой функции $P (3d \ ^1S | r)$ для всех термов, за исключением 1P , смещается в область внутренней ямы (барьер при этом практически исчезает) (рис. 12, б). $\bar{r}_{3d} ({}^1P)$ уменьшается на $1,7$ а. е., но коллапс функции не происходит. Характер одноэлектронной радиальной волновой функции здесь определяется многоэлектронными квантовыми числами: для различных термов

того же атома она локализована в различных потенциальных ямах. Это приводит к аномально большой зависимости от терма энергии связи $3d$ -электрона, интегралов электростатического взаимодействия, интеграла дипольного перехода, постоянной η ($3d$) и других величин³⁴ (они для термов 1P и 3P отличаются примерно в той же мере, как средние значения для $Ag I$ и $K II$; см. рис. 9—11).

$3d$ -электрон в состоянии 1P не коллапсирует даже для $Ca I$, хотя его среднее расстояние от ядра уменьшается до $6,4$ а. е. (рис. 13, а).

Еще более постепенно происходит сжатие волновой функции $5d$ -электрона в конфигурации $5p^5 5d$ (рис. 13, б). Причина этого — отсутствие положительного потенциального барьера (небольшой отрицательный барьер существует только для терма 1P ³⁰).

Сильная зависимость от многоэлектронных квантовых чисел в условиях ярко выраженного коллапса $4f$ -электрона имеет место для конфигурации $4d^9 4f$, особенно для нейтральных атомов^{6,8}.

В случае $Xe I$ отличие эффективного потенциала в области барьера для 1P и остальных термов (за счет обменного взаимодействия в $\Phi(4f^1P | r)$) появляется высокий горб в барьере, достигающий высоты $1,8$ а. е.) не

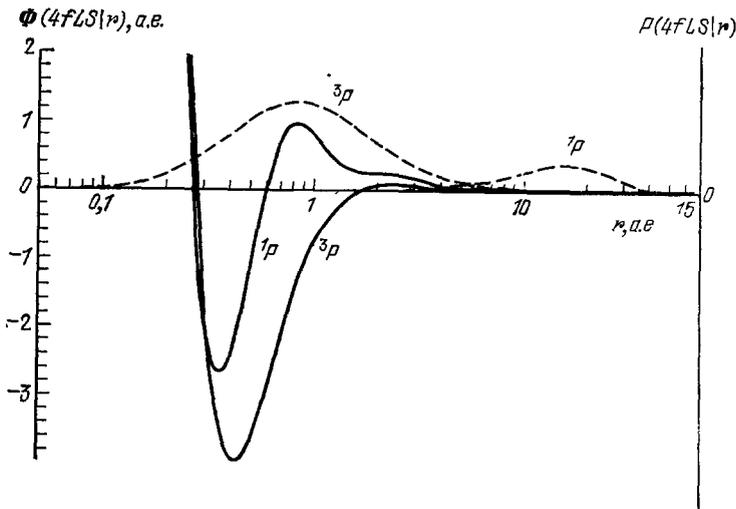


Рис. 14. Локализация одноэлектронной волновой функции в различных потенциальных ямах в зависимости от многоэлектронного состояния атома⁸. $Cs I 4d^9 4f (LS) 6s$ (взаимодействие с $6s$ -электроном усреднено). Эффективный потенциал $\Phi(4f LS | r)$ — сплошные линии, радиальная функция $4f$ -электрона — штриховые линии. Значения термов указаны рядом с кривыми.

приводит к существенным различиям между несклапсировавшими радиальными волновыми функциями — они для всех термов имеют водородоподобный характер⁸.

Коллапс $4f$ -электрона в приближении ХФ-ср происходит для Ba . При использовании решений уравнений ХФ-т волновая функция $4f$ -электрона для нижнего терма 3P коллапсирует уже для Cs (рис. 14), в то время как ее локализация в состоянии 1P почти не изменяется; среднее расстояние $4f$ -электрона от ядра в обоих состояниях отличается в 17 раз (табл. II).

Сравнительно большое значение \bar{r}_{4f} даже для иона цезия свидетельствует, что 4f-электрон для большинства термов Cs I еще локализован во внешней потенциальной яме.

В состоянии, соответствующем терму 1P , 4f-электрон остается вдали от ядра и для следующих элементов Ba и La. В то же время 4f-электрон в состояниях нижней группы термов, как свидетельствует значение \bar{r}_{4f} , полученное при решении уравнений ХФ-ср, уже коллапсировал. Интересно отметить, что для бария $\Phi(4f^1P | r)$ принимает сложный вид трех потенциальных ям (рис. 15). Два барьера соответствуют двум причинам возникновения барьера: ближний к ядру происходит от положительного обменного члена, а более удаленный — от центробежного члена. Значения интегралов электростатического взаимодействия между 4d- и 4f-оболочками, интеграла дипольного перехода и постоянной спин-орбитального

Таблица II

Влияние локализации 4f-электрона в зависимости от терма $4d^9 4f$ на различные атомные величины⁸ (в а.е.)

Атом, ион	Расчет для терма, средней энергии	\bar{r}_{4f}	ϵ_{4f}	$G_1(4d, 4f)$	$\eta(4f) \cdot 10^4$	$(4d r 4f)$
XeI	3D	18,0	-0,031	$6 \cdot 10^{-6}$	0,001	-0,005
	1P	17,9	-0,031	$1 \cdot 10^{-6}$	0,001	-0,003
	3P	17,9	-0,031	$1 \cdot 10^{-5}$	0,001	-0,006
	Ср.	18,0	-0,031	$6 \cdot 10^{-6}$	0,001	-0,005
CsI	1P	17,6	-0,032	$4 \cdot 10^{-6}$	0,001	-0,004
	3D	17,6	-0,032	$7 \cdot 10^{-5}$	0,004	-0,013
	3P	1,4	-0,168	0,457	17,9	-0,816
	Ср.	17,6	-0,032	$7 \cdot 10^{-5}$	0,003	-0,12
CsII	1P	8,6	-0,128	$4 \cdot 10^{-4}$	0,018	-0,042
	3D	2,0	-0,196	0,336	12,4	-0,729
	Ср.	6,8	-0,135	0,046	0,159	-0,285
BaI	1P	17,5	-0,032	$2 \cdot 10^{-5}$	0,002	-0,007
	3P	1,1	-0,559	0,554	26,6	-0,807
	Ср.	1,2	-0,382	0,515	24,0	-0,796
BaII	1P	7,5	-0,135	0,003	0,095	-0,086
	3P	1,1	-0,752	0,554	26,6	-0,807
	Ср.	1,2	-0,575	0,516	24,1	-0,796
LaI	1P	17,5	-0,032	$3 \cdot 10^{-5}$	0,002	-0,009
	3P	1,0	-0,885	0,611	35,1	-0,779
	Ср.	1,0	-0,692	0,586	33,0	-0,777

Примечание. Для CsI, BaII и LaI функционал $E(4d^9 4f(LS)nl L'S')$ и потенциал ХФ-т усреднены относительно результирующего терма $L'S'$.

взаимодействия 4f-электрона при его коллапсе возрастают на два-пять порядков, в то время как в случае 1P они сохраняют величину, характерную для Хе I (см. табл. II). Зависимость энергии связи 4f-электрона от терма не столь значительна.

В случае однократных ионов коллапс 4f-электрона в многоэлектронном состоянии 1P происходит более постепенно при переходе от Cs к Се. Изменение $P(4f^1P | r)$ при увеличении степени ионизации для бария показано на рис. 6.

Таким образом, использование решений уравнений ХФ-ср в случае конфигурации $nl^{4l+1}n'l + 1$ с коллапсирующим возбужденным электроном может привести к большим погрешностям, в то время как приближение

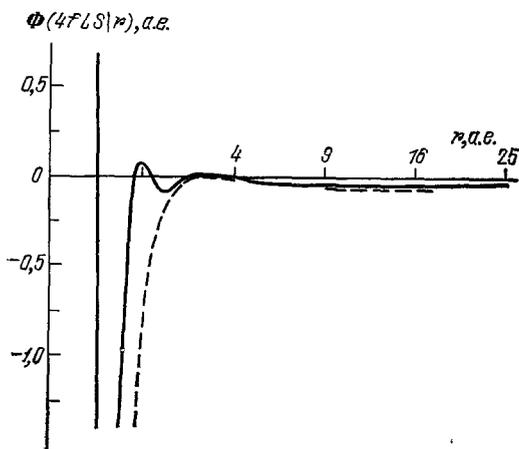


Рис. 15. Эффективный потенциал, содержащий три ямы⁵⁰.

Ва I 4d⁹ 4f. Эффективный потенциал для ¹P-терма — сплошные линии и Φ(4f|r), определенный с решениями уравнений ХФ-ср, — штриховая линия.

ХФ-т, как будет показано в следующих разделах, приводит к согласию с экспериментальными данными и результатами расчета более точными методами.

г) Скачкообразное изменение фазы рассеяния при коллапсе электрона

Квантовый дефект для серии Ридберга μ_l в области порога ионизации слабо зависит от энергии возбужденного состояния и может быть экстраполирован за порог в область непрерывного спектра⁵⁰⁻⁵². Здесь он связан с фазовым сдвигом одноканальной волновой функции свободного электрона $\delta_l(\varepsilon)$ при $\varepsilon = 0$ следующим соотношением:

$$\delta_l(0) = \pi\mu_l. \quad (3.2)$$

Оно указывает на глубокую связь между расположением дискретных уровней энергии в атоме и результатами упругого рассеяния электрона на атоме и широко используется для полуэмпирического определения фаз рассеяния⁵².

Когда при коллапсе электрона квантовый дефект серии скачком меняет свое значение, фаза рассеяния согласно (3.2) тоже должна испытывать скачкообразное изменение. Чем больше потенциальный барьер, тем ближе скачок μ_l к единице, а изменение $\delta_l(0)$ к π . Согласно теореме Левинсона⁵³ $\delta_l(0)$ равно числу связанных состояний, умноженному на π (если принять $\delta_l(\infty) = 0$). Таким образом, скачкообразное увеличение $\delta_l(0)$ на π связано с появлением нового дискретного уровня во внутренней яме.

д) Резонансное проникновение волновой функции свободного электрона во внутреннюю область атома

Эффективный потенциал, содержащий внутреннюю яму, отделенную потенциальным барьером, обуславливает возможность скачкообразного изменения волновой функции не только связанного, но и свободного электрона, движущегося в поле атома. В такой яме, кроме дискретных одно-

электронных уровней, могут существовать также уровни с положительной энергией. Когда энергия свободного электрона приближенно равна энергии такого уровня, электрон захватывается ямой, образуя с атомом квазистационарное состояние — резонанс. Резонансы, возникающие в одноканальном упругом рассеянии электронов на атомах, называются резонансами формы — они возможны, лишь если эффективный потенциал имеет вышеуказанную специфическую форму ямы, отделенной барьером^{9, 11}.

Свойства резонансов формы подробно рассматриваются в теории потенциального рассеяния^{9, 53, 54}, при этом их существование связывается с нулями функции Иоста в комплексной плоскости. Однако здесь мало используется наглядное представление об эффективном потенциале, а также соответствие между формой барьера и ямы и поведением волновой функции при резонансной энергии, в частности, проникновением функции свободного электрона во внутреннюю область атома. Именно, поведение функции в этой области важно при расчете вероятностей оже-переходов и сечений фотоионизации. При рассмотрении их особенностей у порога, тоже обусловленных существованием квазистационарных уровней во внутренней яме, обычно исходят из свойств эффективного потенциала^{12, 14}. По-видимому, эти подходы могут взаимно дополнить друг друга. В таком плане рассмотрим резонансное проникновение волновой функции свободного электрона во внутреннюю область атома.

Резонансы формы при рассеянии электрона на атоме возникают, когда орбитальный момент свободного электрона $l \geq 1$ ^{53,9}. Потенциальный барьер может существовать и в случае p -электрона, поскольку рассеиваемый на атоме электрон движется в поле, которое в случае электрона дискретного спектра соответствует отрицательному иону. Тогда внешняя яма слабо выражена или, вообще, отсутствует и рассеяние в основном определяется внутренней ямой и барьером.

Пусть одноканальная волновая функция $P(\epsilon l | r)$ является решением уравнений Хартри — Фока с асимптотическим условием на бесконечности:

$$P(\epsilon l | r) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} k^{-1/2} \sin \left(kr - \frac{l\pi}{2} + \delta_l \right) \quad (k = \sqrt{2\epsilon}). \quad (3.3)$$

Если вместо граничного условия на бесконечности потребовать, чтобы при $r \rightarrow 0$ радиальная функция вела себя как решение для свободного движения с $V = 0$, то получается регулярное решение⁵³, имеющее асимптотику:

$$\bar{P}(\epsilon l | r) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} |J_0(k)| k^{-3/2} \sin \left(kr - \frac{l\pi}{2} + \delta_l \right); \quad (3.4)$$

$J_0(k)$ — функция Иоста⁵³.

Резонанс соответствует нулю функции Иоста в комплексной k -плоскости вблизи реальной оси^{9, 53}. Если внутреннюю яму углублять, такой нуль проходит через точку $k = 0$ в верхнюю полуплоскость — резонанс исчезает, появляется связанное состояние. Это соответствует ситуации, когда уровень с положительной энергией во внутренней яме при ее углублении проходит в отрицательную область энергий.

Вероятность нахождения частицы во внутренней области атома, отнесенная к этой же вероятности в отсутствие сил взаимодействия, выражается через обратную величину квадрата модуля функции Иоста⁵⁴:

$$\frac{|P(\epsilon l | r)|^2}{|\bar{P}(\epsilon l | r)|^2} \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \frac{k^2}{|J_l(k)|^2}. \quad (3.5)$$

В случае резонанса точка \bar{k} , в которой $J(\bar{k}) = 0$, находится близко от реальной оси и в окрестностях этой точки для функции Иоста можно использовать разложение в ряд, ограничиваясь первым членом⁵³:

$$J_l(\varepsilon) = \left(\frac{dJ_l}{d\varepsilon} \right)_{\bar{\varepsilon}} (\varepsilon - \bar{\varepsilon}) \left(\bar{\varepsilon} = \frac{\bar{k}^2}{2} \right). \quad (3.6)$$

Имея в виду, что k находится на реальной оси, а $\bar{k} = k_R + ik_I$, получаем

$$\frac{|P(\varepsilon l | r)|^2}{|\bar{P}(\varepsilon l | r)|^2} \xrightarrow{r \rightarrow 0} \left(\frac{dJ_l}{d\varepsilon} \right)_{\bar{\varepsilon}}^{-2} \frac{\varepsilon}{(\varepsilon - \varepsilon_r)^2 + (\Gamma/2)^2}, \quad (3.7)$$

$$\varepsilon_r = \frac{1}{2} (k_R^2 - k_I^2), \quad \Gamma = k_I k_R. \quad (3.8)$$

Как известно, время жизни квазистационарного состояния τ связано с Γ соотношением $\tau \sim 1/\Gamma$.

В окрестностях резонанса фазовый сдвиг, который равен аргументу комплексной величины $J_l(k)$, взятому с отрицательным знаком, имеет вид⁹

$$\delta_l(\varepsilon) = \delta_l^0(\varepsilon) - \text{arctg} \frac{\Gamma/2}{\varepsilon - \varepsilon_r}, \quad (3.9)$$

$\delta_l^0(\varepsilon)$ — слабо зависящий от энергии фоновый сдвиг. Если он равен нулю, δ_l меняется на π , когда ε проходит значение ε_r . При этом волновая функция $P(\varepsilon l | r)$, согласно (3.7), скачкообразно проникает во внутреннюю область атома — ее узел проходит через барьер в область внутренней ямы¹⁴. Проникновение $P(\varepsilon l | r)$ через барьер происходит тем более резко, чем больше орбитальный момент электрона, поскольку мнимая часть функции Иоста при малых k ведет себя как k^{2l+1} . Иными словами, чем больше потенциальный барьер (который возрастает при увеличении l), тем больше время жизни резонансного состояния τ и соответственно меньше ширина резонанса Γ , тем внезапнее происходит проникновение $P(\varepsilon l | r)$ через барьер.

При удалении ε от ε_r плотность вероятности волновой функции во внутренней области атома согласно (3.7) должна опять убывать, однако вследствие быстрого увеличения проницаемости барьера увеличивается нерезонансное проникновение $P(\varepsilon l | r)$ в область внутренней ямы. Таким образом, существует некоторая аналогия между коллапсом функции связанного электрона при появлении дискретного уровня во внутренней яме и проникновением функции свободного электрона в область внутренней ямы, когда его энергия приближается к энергии квазистационарного уровня.

Эти выводы в основном остаются в силе и для свободного электрона, движущегося в поле иона (в том числе для фото- или оже-электрона).

Резонансное проникновение радиальной волновой функции внутри атома иллюстрируется результатами расчета $P(\varepsilon l | r)$ для криптона (рис. 16). При $\varepsilon = 0$, вследствие существования потенциального барьера, $P(\varepsilon l | r)$ мало проникает в область внутренней ямы — ее перекрывание с радиальной функцией 3d-оболочки (из которой вылетает фотоэлектрон) является слабым. Когда ε достигает значения энергии резонансного состояния, амплитуда $P(\varepsilon l | r)$ в этой области резко возрастает.

Если ε близка к ε_r , функция $P(\varepsilon l | r)$ в области внутренней ямы становится подобна радиальной волновой функции дискретного уровня, который должен появиться во внутренней яме при ее углублении^{50,31,12}. Например, $P(\varepsilon l | r)$ в окрестности резонанса для ксенона и лантанидов напоминает коллапсировавшую функцию $P(4f | r)$ ^{55,12}, а для урана и тория — $P(5f | r)$ ^{56,57}. Для такой функции, которая описывает «резо-

нансно-локализованное состояние континуума», предлагалось использовать обозначение $P(n, \overline{\epsilon f} | r)$ ^{50, 12}.

Одноканальная хартри-фоковская волновая функция $P(\epsilon l | r)$, даже при учете зависимости от многоэлектронных квантовых чисел системы (решение уравнений ХФ-т), представляет сравнительно грубое приближение для изучения резонансов в упругом рассеянии электронов на атомах: в непрерывном, как и в дискретном спектре отрицательных ионов важную

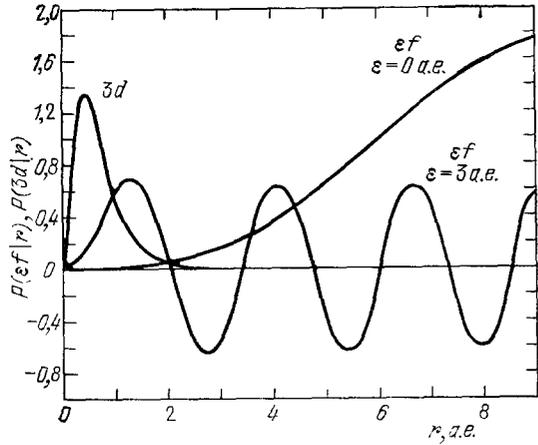


Рис. 16. Проникновение волновой функции свободного электрона $P(\epsilon f | r)$ во внутреннюю область атома при увеличении энергии ϵ ¹⁰.

Решения уравнений самосогласованного поля с потенциалом ХС для криптона. Энергия свободного электрона указана рядом с функцией. На рисунке также приведена радиальная волновая функция $3d$ -электрона.

роль играют многоэлектронные эффекты. Более точные результаты получаются при использовании $P(\epsilon l | r)$ для расчета вероятностей Оже переходов (здесь $P(\epsilon l | r)$ и даже ее упрощенные аппроксимации используются в большинстве работ ⁵⁸), а также, в меньшей степени, при расчете сечений фотоионизации и ионизации электронным ударом подболошек атома.

4. ВЛИЯНИЕ КОЛЛАПСА ЭЛЕКТРОНА НА РАСПОЛОЖЕНИЕ УРОВНЕЙ ЭНЕРГИИ

а) Аномальное изменение квантового дефекта как функции атомного номера и энергии

Изучение коллапса возбужденного электрона позволило объяснить скачкообразные изменения квантового дефекта спектральных серий как функции атомного номера, происходящие перед началом групп переходных и редкоземельных элементов ⁴⁵.

Как указывалось в предыдущем разделе, в случае двухъямного потенциала неколлапсировавшая волновая функция имеет водородоподобный характер, и при переходе нижнего уровня из внешней потенциальной ямы во внутреннюю квантовый дефект серии μ_l или эффективное оснoвное квантовое число неколлапсировавшего электрона этой серии

$$n^* = n - \mu_l = \sqrt{\frac{J_{nl}}{2}} \quad (4.1)$$

(J_{nl} — энергия связи электрона) должны меняться приблизительно на единицу, принимая целочисленные значения ^{22, 30}.

Результаты расчета энергий связи с потенциалом ХС при учете в первом порядке теории возмущений релятивистских эффектов, а также корреляционных поправок, исходя из статистической модели, хорошо согласуются с экспериментальными данными (рис. 17, 18). В случае f-элек-

трона, когда внешняя яма значительно удалена от остова, эффективное квантовое число меняется строго на единицу, в то время как в случае возбужденного d-электрона скачки менее ярко выражены и имеет место сильная зависимость n^* от порядка заполнения валентных оболочек ^{30,39}.

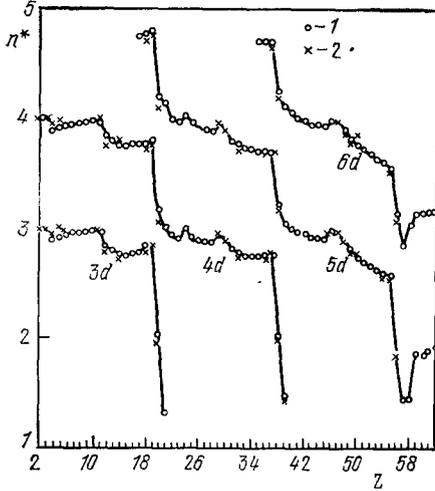


Рис. 17. Эффективное квантовое число n^* d-электрона как функция атомного номера ³⁰.

1 — теоретические значения (расчет с потенциалом ХС); 2 — экспериментальные значения, определенные как разность средних энергий соответствующих конфигураций атома и иона ⁴⁰.

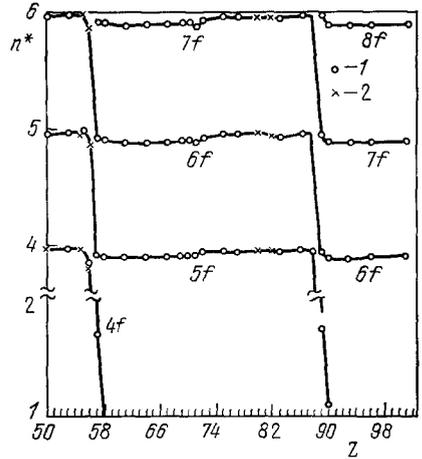


Рис. 18. Эффективное квантовое число n^* f-электрона как функция атомного номера ³⁰.

Обозначения — как на рис. 17.

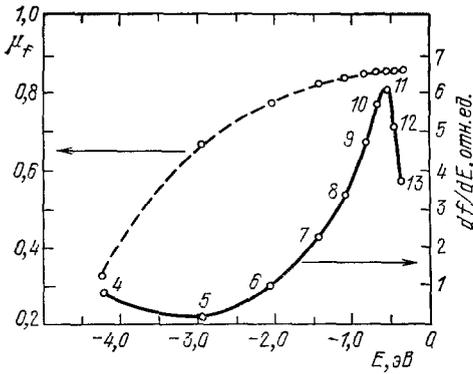


Рис. 19. Аномальное изменение квантового дефекта n_f -электрона в Ва II (штриховая линия) и спектральной плотности силы осциллятора df/dE для переходов $5d \rightarrow n_f$ (сплошная линия) ¹⁴.

Экспериментальные данные ⁶¹. E — энергия уровня относительно предела ионизации

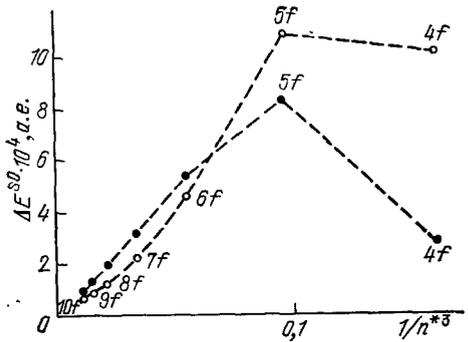


Рис. 20. Спин-орбитальное расщепление энергии n_f -состояний в Ва II ²⁹.

○ — эксперимент ⁶¹, ● — расчет с потенциалом Хартри — Фока.

Скачкообразное изменение энергии связи соответствует атомным номерам, указанным в табл. I.

Подобный скачок квантового дефекта происходит при коллапсе электрона и в изоэлектронном ряду ³.

Для серии Ридберга данного элемента обычно имеет место слабая линейная зависимость квантового дефекта от энергии возбуждения ^{51, 52}.

Если первый член серии описывается коллапсировавшей волновой функцией, а остальные члены — неколлапсировавшими водородоподобными функциями, то квантовый дефект для первого члена серии сильно отличается от квантового дефекта для остальных членов серии^{59, 60}. В случае слабо выраженного барьера наблюдается быстрое нелинейное изменение дефекта в начале серии для нескольких членов ряда^{61, 47, 62}.

Аномальное изменение квантового дефекта, а также дублетного расщепления и спектральной плотности силы осциллятора df/dE были обнаружены для переходов $5d \rightarrow nf$ в однократно ионизированном барионе⁶¹ (рис. 19). Оно получило качественное объяснение на основе хартри-фоксовских расчетов радиальных волновых функций $P(nf | r)$ — они оказались распределенными сложным образом между внутренней и внешней ямами²⁹ (см. рис. 7). Эти расчеты подтвердили возможность большего спин-орбитального расщепления для $5f$ -электрона, чем для $4f$ -электрона, хотя для последнего было получено заниженное значение (рис. 20). Различное перекрывание $P(5d | r)$ с волновыми функциями $P(nf | r)$ и компенсация положительных и отрицательных вкладов в интеграл дипольного перехода $(5d | r | nf)$ позволяет объяснить аномальное поведение спектральной плотности силы осциллятора, которое имеет минимум при $n = 5$ и достигает максимума при $n = 10-11$.

б) Парадокс связи

Коллапс электрона может быть причиной аномального изменения типа связи в изоэлектронном ряду. Обычно при увеличении степени ионизации в изоэлектронном ряду связь приближается к jj -типу связи: спин-орбитальное взаимодействие возрастает как $Z^4(nl)$, в то время как электростатическое взаимодействие лишь как $Z(nl)$. Однако, как мы видели на

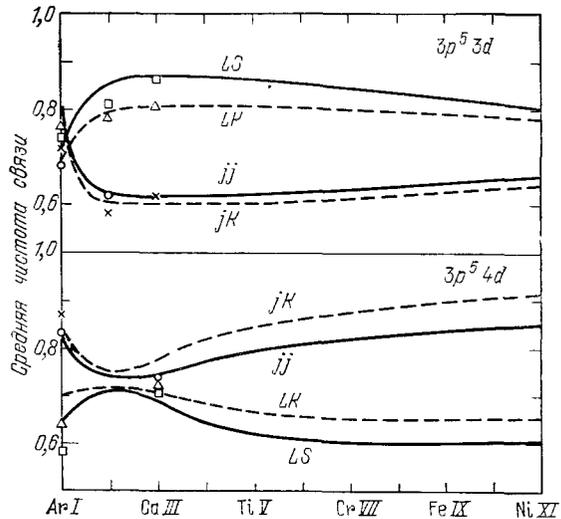


Рис. 21. Влияние коллапса d -электрона на тип связи в конфигурациях $3p^5 3d$ и $3p^5 4d^3$.

Изоэлектронный ряд аргона. Линии соответствуют результатам расчета с потенциалом ХС. Точки представляют расчет с полуэмпирическими значениями интегралов, определенными методом наименьших квадратов по экспериментальным уровням энергии

примере конфигурации $p^5 d$ (см. рис. 10), коллапс электрона приводит к противоположному эффекту — возрастанию роли электростатического взаимодействия. Этот вывод может быть обобщен для любых конфигураций типа $n_1 l_1^{N_1} n_2 l_2$ с коллапсирующим электроном $n_2 l_2$. Ведь при его коллапсе должно увеличиваться электростатическое взаимодействие между открытыми оболочками вследствие увеличения степени перекрывания радиальных

волновых функций $P(n_1 l_1 | r)$ и $P(n_2 l_2 | r)$, в то время как спин-орбитальное взаимодействие, которое в основном определяется постоянной $\eta(n_1 l_1)$ для более глубокой оболочки, не претерпевает при коллапсе электрона $n_2 l_2$ скачкообразного изменения.

Рис. 21 иллюстрирует изменение применимости четырех основных типов связи (LS , LK , jj , jK) в изоэлектронных рядах $Zr^5 3d$ и $Zr^5 4d$ с коллапсирующим nd -электроном. В качестве меры чистоты связи использована следующая величина: квадратичный корень из наибольшего весового коэффициента в разложении волновой функции данного уровня через волновые функции чистого типа связи. Эта величина усреднялась относительно всех уровней данной конфигурации. При коллапсе электрона LS -тип связи становится преобладающим ($Zr^5 3d$) или лишь улучшается его применимость ($Zr^5 4d$). В дальнейшем в изоэлектронном ряду происходит закономерное приближение типа связи к jj - или jK -связи. Подобная тенденция наблюдается и при использовании полуэмпирических значений радиальных интегралов. Эти результаты объяснили обнаруженный экспериментально так называемый парадокс связи⁶³.

Немонотонное изменение типа связи теоретически предсказано также для изоэлектронных рядов $Kr I 4p^5 4d$, $Xe I 5p^5 5d$ и $Xe I 5p^5 4f^3$.

в) Расширение энергетического спектра и смешивание конфигураций

В конфигурациях типа $nl^{4l+1}nl + 1$ с коллапсировавшим электроном $nl + 1$ в результате сильного обменного электростатического взаимодействия между открытыми оболочками, особенно в состоянии 1P_1 , энергетический спектр имеет большую ширину, которая может превышать 20 эВ⁸. При использовании решений уравнений ХФ-ср было высказано⁶⁴, применено для интерпретации спектров фотопоглощения^{65, 66} и широко дискутировалось^{7, 67, 31, 12} предположение о возможности выталкивания верхнего 1P_1 уровня в собственный континуум. Использование решений уравнений ХФ-т показало, что волновая функция $4f$ -электрона для термина 1P не коллапсирует не только для Ba , но и для La (см. табл. II), и в этом более точном приближении уровень $4d^9 4f ^1P_1$ находится ниже $4d^9 nf ^1P_1$ ($n > 4$) и тем более ниже $4d^9 ef ^1P_1$ ^{7, 31, 68}. Учет зависимости от термина в радиальных волновых функциях для конфигураций $nl^{4l+1}n'l + 1$ позволяет устранить значительные расхождения между экспериментальными и хартри-фоковскими (ХФ-ср) положениями уровня 1P_1 ^{49, 8, 34}. Для таких конфигураций с коллапсирующим электроном невозможно использовать один набор параметров и при расчете спектров полуэмпирическим методом наименьших квадратов.

Сильная зависимость от термина имеет место также в конфигурациях типа sp ^{36, 37}. Хотя волновая функция p -электрона не испытывает коллапса, однако, подобно функциям d - и f -электронов в ионах, она значительно сжимается в элементах, предшествующих началу групп с застраивающейся p -оболочкой.

При коллапсе электрона меняются энергетические расстояния между конфигурациями — их сближение может привести к сильному смешиванию конфигураций¹². При коллапсе nd -электрона в $Ca I$ ($n = 3$), $Sr I$ ($n = 4$) и $Ba I$ ($n = 5$) энергетическое расстояние между конфигурациями $nd n + 1s$ и $(n + 1) s^2$ составляет только 1—3 эВ. Еще в большей степени сближаются конфигурации $np^5 nd$ и $np^5 (n + 1) s$ в $K II$, $Rb II$ и $Cs II$ ⁴⁵. Сильное смешивание конфигураций остова может быть причиной возникновения дополнительных серий Ридберга, соответствующих двухэлектронным переходам¹². Например, в спектре фотопоглощения из $5p$ -оболочки

бария ⁶⁹, ⁷⁰ вместо четырех серий, сходящихся к двум пределам $5p^5 2P_{1/2}$ и $5p^5 2P_{3/2}$, наблюдается 14 серий, которые сходятся к 12 пределам (рис. 22):

$$5p^6 6s^2 \rightarrow 5p^5 (6s^2 + 6s 5d + 5d^2) 2P_{1/2 \ 3/2} (ns + nd). \quad (4.2)$$

На основе расчета методом РРАЕ в этом спектре предсказывалось наличие одного гигантского максимума поглощения ⁴². Следовательно,

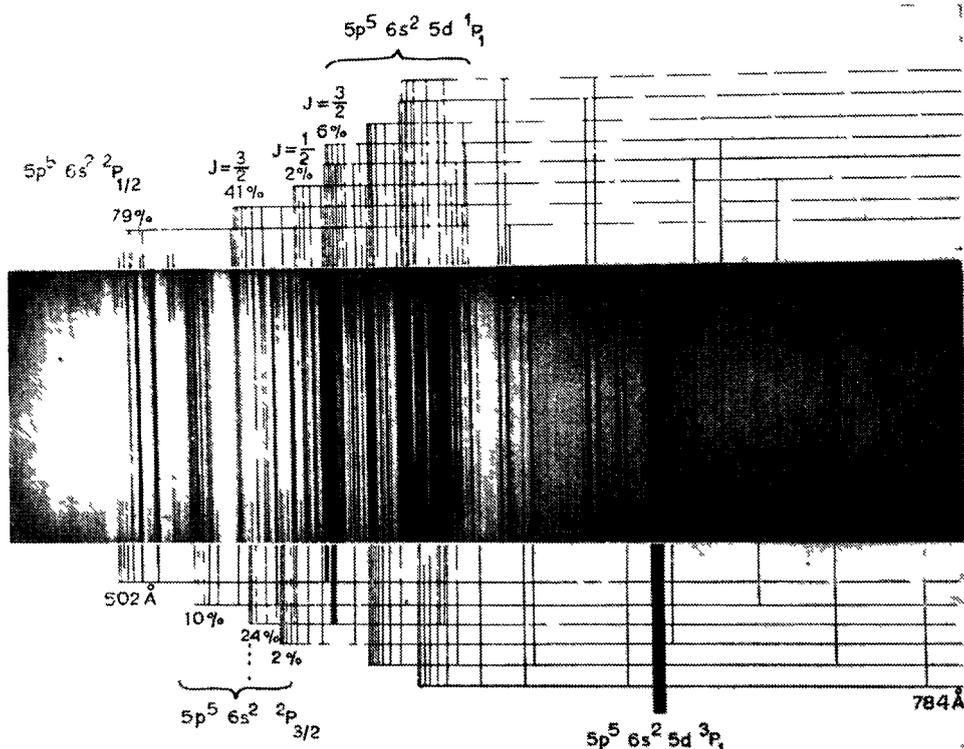


Рис 22 Спектр поглощения из 5р оболочки паров бария ⁶⁹
 Процентный вес $5p^5 6s^2 2P$ в разложениях волновых функции различных серии получен на основании многоконфигурационного релятивистского расчета ⁶⁹

в некоторых критических случаях даже частичный учет многоэлектронных эффектов не гарантирует качественного согласия с экспериментальными данными.

5. ОСОБЕННОСТИ ФОТОПОГЛОЩЕНИЯ АТОМОВ, ОБУСЛОВЛЕННЫЕ СУЩЕСТВОВАНИЕМ ПОТЕНЦИАЛЬНОГО БАРЬЕРА И КОЛЛАПСОМ ЭЛЕКТРОНА

а) Исчезновение серии Ридберга и сдвиг края поглощения

Традиционный вид спектра фотопоглощения из внутренней оболочки свободного атома представляет широкий максимум фотоионизации, к которому со стороны низких энергий примыкает несколько ридберговских линий, соответствующих переходам на дискретные уровни. Поглощение

на высоковозбужденные уровни сливается со спектром фотоионизации и образует резкий край поглощения, затем коэффициент поглощения монотонно падает, при больших энергиях приближаясь к водородной асимптотике. Фотопоглощение из оболочки nl может осуществляться по двум каналам: $\epsilon l - 1$ и $\epsilon l + 1$, однако канал $\epsilon l + 1$, как правило, является доминирующим²⁰.

Если в эффективном потенциале для электрона $nl + 1$ существует потенциальный барьер и все волновые функции $P(nl + 1 | r)$ с различными n локализованы в области внешней потенциальной ямы, далеко от атомного остова, тогда перекрытие между функциями $P(nl | r)$ и $P(n'l + 1 | r)$ является слабым и вероятность возбуждения на дискретные уровни $n'l + 1$ мала — это приводит к исчезновению серии Ридберга

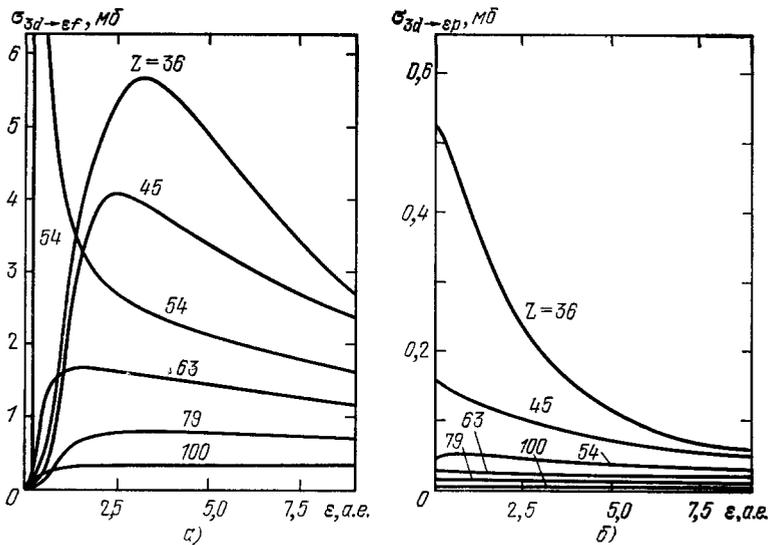


Рис. 23. Сечение фотоионизации при наличии (а) и в отсутствие (б) потенциального барьера¹⁰.

Результаты одноэлектронного расчета с потенциалом ХС: а) частичное сечение $\sigma_{3d \rightarrow \epsilon f}$ для Кг, Rh, Хе, Еи, Ау и Fm (максимум сечения для $Z = 54$ (Хе) составляет 13,6 мбарн при $\epsilon = 0,3$ а. е.); б) частичное сечение $\sigma_{3d \rightarrow \epsilon p}$ для Кг, Rh, Хе, Еи, Ау и Fm.

в спектре поглощения из nd - или nf -оболочек^{20, 12}. В случае поглощения из np -оболочки перекрытие $P(np | r)$ с неколлапсировавшей функцией $P(n'd | r)$ уже не является слабым и возможно возбуждение «через барьер», которое наблюдалось, например, в спектрах поглощения из оболочек $2p$ и $3p$ для Са I^{46, 28}.

Существование потенциального барьера также приводит к подавлению края поглощения в непрерывный спектр^{71, 20}. Функция $P(\epsilon l + 1 | r)$ при малых значениях ϵ слабо перекрывается с $P(nl | r)$ (рис. 16), и лишь когда ϵ приближается к энергии положительного уровня во внутренней яме, происходит ее внезапное проникновение в область атомного остова, что приводит к появлению резонанса в спектре поглощения. Действительно, в спектрах поглощения ряда элементов наблюдается сдвинутый край поглощения. Этот сдвиг достигает нескольких десятков электронвольт. Он был обнаружен в спектре поглощения $N_{4,5}$ для Хе I^{72, 73}, затем наблюдался в спектрах поглощения из $2p$ -оболочки Ne и Ag, $3d$ -оболочки Кг,

Rb, Sr и Cd и т. д. (см. обзоры ²⁰, ¹²). При поглощении из nl -оболочки могут возникать два края поглощения, сдвинутые на различную величину, что соответствует переходам в каналы ed и eg ²⁰, ⁷⁴, ⁷⁵.

На рис. 23, *a* представлены результаты расчета в одноэлектронном приближении парциального сечения $\sigma_{3d \rightarrow ef}$ для ряда элементов. Для сечения характерен сдвинутый край поглощения. С другой стороны, $\sigma_{3d \rightarrow ep}$ достигает максимума сразу у порога ионизации (рис. 23, *b*). Для ксенона $\sigma_{3d \rightarrow ef}$ и тем самым σ_{3d} , согласно одноэлектронному расчету имеют острый резонанс. Однако в экспериментальном спектре наблюдается достаточно пологий максимум поглощения ⁷⁶. Более точный расчет методом РРАЕ, учитывающим многоэлектронные эффекты, приводит к хорошему согласию с экспериментом ⁷⁷. Таким образом, когда одноэлектронный квазистационарный уровень находится у самого порога (об этом свидетельствует острота резонанса), одноканальный расчет может дать большие погрешности. Вообще учет многоэлектронных эффектов приводит к сглаживанию резонансных максимумов в спектрах фотоионизации ⁴¹, ⁷⁷.

Следует отметить, что в спектре поглощения из оболочки nl ($n > l + 1$) возможно возникновение минимума у порога и последующее возрастание сечения ионизации также вследствие того, что интеграл дипольного перехода проходит через нулевое значение и меняет знак (рис. 11). Это может исказить эффект потенциального барьера, поэтому наиболее ярко он выражен в спектрах поглощения из оболочек $3d$ и $4f$ ($n = l + 1$), когда минимум Купера не возникает ²⁰.

б) Перераспределение интенсивности между фотоионизацией и фотопоглощением

При коллапсе радиальной волновой функции $nl + 1$ -электрона сильно возрастает интеграл дипольного перехода ($nl | r | nl + 1$) (см. рис. 11, табл. II) и, следовательно, вероятность возбуждения в первый незанятый дискретный уровень. В результате этого происходит перераспределение интенсивности в спектре фотопоглощения между ионизацией и поглощением в пользу последнего процесса. Такое перераспределение имеет место в $M_{4,5}$ -спектре поглощения для изоэлектронного ряда ксенона при коллапсе $4f$ -электрона ⁷⁸, ⁷⁹ (рис. 24). (За исключением Хе другие члены ряда соответствуют поглощению в ионных соединениях, однако подобность спектров для различных ионных соединений свидетельствует, что спектры имеют атомный характер). В спектрах Хе и I^- наблюдаются два широких максимума, соответствующие M_4 - и M_5 -краям поглощения — это подтверждается расчетом сечения фотоионизации методом РРАЕ ⁷⁷. Сечение возбуждения в неколлапсировавшее $4f$ -состояние ничтожно мало. При переходе от Хе к Cs^+ характер спектра резко меняется: максимумы сужаются и сдвигаются в другую сторону от порога ионизации. Результаты расчета методом Хартри — Фока свидетельствуют, что это изменение спектра связано с коллапсом $4f$ -электрона в конфигурации $3d^9 4f$ ⁷⁹. Эффективный заряд ядра для $4f$ -электрона в конфигурации $3d^9 4f$ больше, чем в конфигурации $4d^9 4f$, поэтому коллапс $4f$ -электрона происходит уже для Cs^+ . Следовательно, основные максимумы в спектрах поглощения Cs^+ , Ba^{2+} и La^{3+} уже соответствуют дискретным переходам $3d \rightarrow 4f$. Это подтверждается хартри-фоковским расчетом сечений фотовозбуждения ⁷⁹ (согласие с экспериментом несколько хуже для цезия, что свидетельствует о его близости к критическому значению Z_K (см. разд. г) гл. 2)). Подобное перераспре-

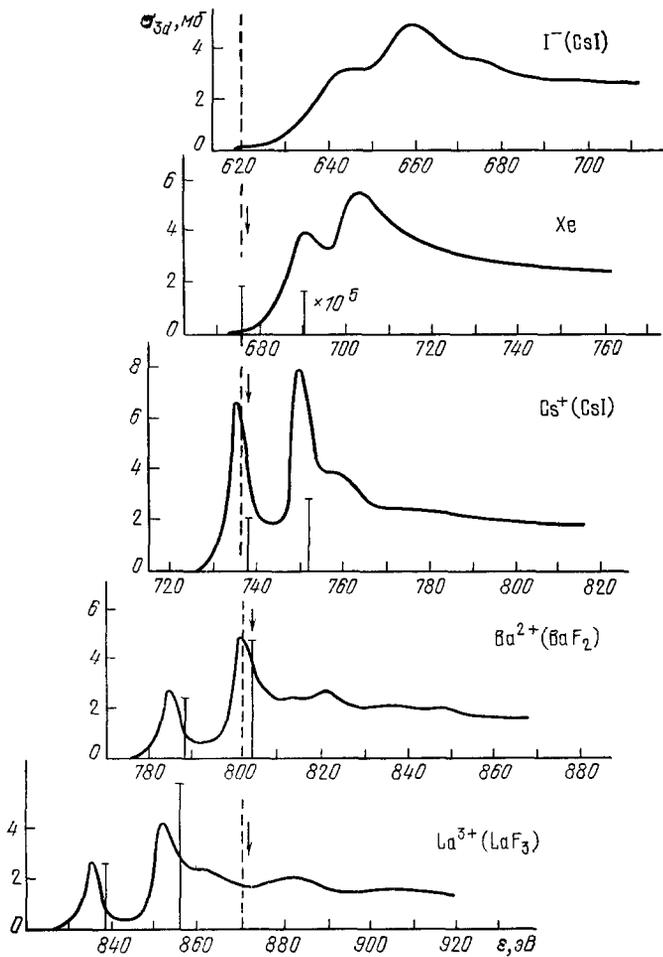


Рис. 24. Изменение $M_{4,5}$ -спектра фотопоглощения ксеноподобных ионов при коллапсе $4f$ -электрона ⁷⁹.

Спектры совмещены по энергиям ионизации $3d_{5/2}$ -подоболочки (указано штриховой линией). Теоретические (ХФ-сп) значения $\sigma_{3d \rightarrow 4f}$ указаны вертикальными линиями (для Cs^+ , Ba^{2+} и La^{3+} они уменьшены в 1,3 раза, для Xe увеличены в 10^5 раз), теоретические края ионизации $3d_{5/2}$ -подоболочки указаны стрелками.

деление между каналами возбуждения и ионизации при коллапсе $3d$ -электрона в изоэлектронном ряду аргона $2p^5 3d$ наблюдалось в $L_{2,3}$ -спектре поглощения ⁸⁰.

в) Природа «гигантских максимумов» поглощения

Дискретные переходы $nl \rightarrow nl + 1$ при коллапсе $nl + 1$ -электрона могут концентрировать в себе основную часть силы осциллятора — в спектрах поглощения наблюдаются так называемые «гигантские максимумы», соответствующие дискретным переходам. Такой резонанс обнаружен в спектре паров марганца, где он соответствует переходу $3p \rightarrow 3d$ ⁸¹. Большая ширина максимума обусловлена интенсивными переходами супер-Костера-Кронига ⁸². Расчет методом РРАЕ хорошо передает форму

резонанса ⁸³ (рис. 25, а). Интенсивное поглощение в открытую 3d-оболочку свойственно и другим элементам второй половины группы железа: Fe, Co, Ni и Cu ⁸⁵. Гигантские максимумы в спектрах поглощения паров редкоземельных металлов с $Z = 64-70$ в области порога $O_{2,3}$ интерпретированы как переходы $5p \rightarrow 5d$ ⁸⁶.

Широко обсуждалась природа большого максимума в $N_{4,5}$ -спектрах поглощения лантана и бария (сначала был получен спектр для тонкой металлической пленки лантана ⁸⁷, но он оказался подобным и для паров металла ⁸⁸, спектры поглощения металлического и атомного Ва тоже имеют большое сходство ⁸⁹). На основе расчетов методом ХФ-ср гигантские максимумы в $N_{4,5}$ -спектрах обоих элементов были интерпретированы как соответствующие дискретным переходам $4d^{10} \rightarrow 4d^9 4f^1 P$ ^{64, 66, 89-91}. Однако использование решений уравнений ХФ-т для ¹P-терма показало,

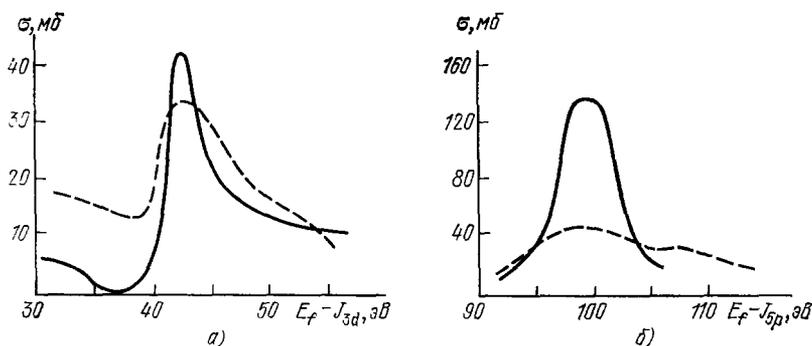


Рис. 25. «Гигантские максимумы» в спектрах фотопоглощения, соответствующие дискретным переходам ⁸³.

а) $Mn 3p^6 3d^5 \rightarrow 3p^5 3d^6$; б) $Ce 4d^{10} 4f \rightarrow 4d^9 4f^2$. Штриховые линии — эксперимент ^{81, 84}, сплошная линия — расчет методом РРАЕ. Теоретические максимумы по энергии совмещены с экспериментальными; E_f — энергия фотона

что 4f-электрон в этом состоянии локализован в области внешней ямы и вероятность такого перехода очень мала ^{7, 67, 6, 8}. Это согласуется с результатами расчета сечения фотоионизации из 4d-оболочки лантана методом РРАЕ ⁹², которые свидетельствуют, что большой максимум в $N_{4,5}$ -спектре поглощения соответствует переходам в непрерывный спектр.

Для следующего элемента Ce 4f-электрон уже имеется в нормальной конфигурации атома и возбуждение соответствует конечной конфигурации $4d^9 4f^2$. Для всех термов этой конфигурации 4f-электрон локализован в области внутренней потенциальной ямы, поэтому должно произойти перераспределение интенсивности между переходами в дискретный и непрерывный спектр, что согласуется с выводом о дискретной природе основного максимума в $N_{4,5}$ -спектре поглощения церия, сделанным на основе результатов расчета сечения возбуждения методом РРАЕ (рис. 25, б).

Следовательно, $N_{4,5}$ -спектры поглощения для паров La и Ce, несмотря на их подобие, — в обоих спектрах доминирует один большой максимум — имеют различную природу. Происходящее перераспределение между дискретным и непрерывным спектром здесь скрыто тем обстоятельством, что функция $P(\epsilon l | r)$ в области внутренней ямы подобна функции $P(4f | r)$, а дискретный уровень $4d^9 4f^1 P$ имеет большую ширину из-за сильного взаимодействия с континуумом.

г) «Контролируемый коллапс»

Коннерейдом была высказана идея осуществления эксперимента по «контролируемому коллапсу»^{5, 68}. Равновесие в случае коллапсирующего электрона является достаточно чутким, и путем возбуждения другого электрона на различные состояния серии Ридберга возможно постепенное изменение локализации коллапсирующего электрона. Такая возможность предсказывается хартри-фоковским расчетом (рис. 26). Если на пары цезия одновременно воздействовать лазерным излучением фиксированной длины волны и синхротронным излучением, то при постепенном возбуждении внешнего nl -электрона на различные $n'l$ -состояния будет меняться локализация $4f$ -электрона в конфигурации $4d^9 4f n'l$ и это проявится в спектре фотопоглощения из $4d$ -оболочки.

д) Влияние потенциального барьера на степень выстраивания ионов при фотоионизации

Существование эффективного потенциального барьера может быть причиной увеличения степени выстраивания ионов (при неодинаковом заселении магнитных подуровней) при фотоионизации внутренней оболочки атома близ порога ионизации⁹³.

В случае неполяризованного первичного пучка фотонов степень выстраивания характеризуется компонентой статистического тензора A_{20} , которая зависит от λ — отношения интегралов дипольного перехода⁹³

$$\lambda = l(l+1) \frac{(nl|r|\epsilon l-1)}{(nl|r|\epsilon l+1)}. \quad (5.1)$$

Величина A_{20} достигает максимума, когда $\lambda^2 \gg 1$, т. е. когда канал фотоионизации $l \rightarrow l+1$ слабее канала $l \rightarrow l-1$. Это возможно по

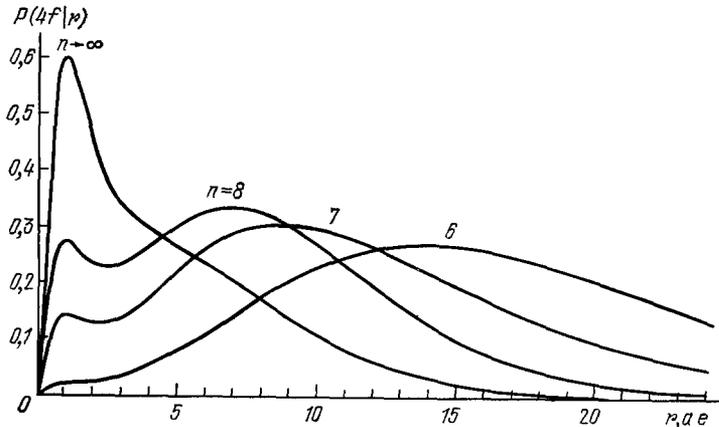


Рис. 26 Изменение волновой функции $4f$ -электрона для $\text{Cs}14d^9 4f n s$ при возбуждении $6s \rightarrow ns$, иллюстрирующее возможность «контролируемого коллапса»⁶. Расчет проведен с потенциалом ХФ-ср. Рядом с функцией указано основное квантовое число возбужденного s -электрона

двум причинам: 1) подавления величины интеграла $(nl|r|\epsilon l+1)$ из-за существования потенциального барьера; 2) появления минимума Купера при изменении знака этого интеграла. Расчеты степени выстраивания для ряда оболочек различных атомов показали, что у порога фотоионизации

важны оба эффекта⁹³. Рис. 27 иллюстрирует возрастание степени выстраивания вследствие существования потенциального барьера при ионизации $3d_{5/2}$ -подоболочки, когда минимум Купера не имеет места. Выстраивание

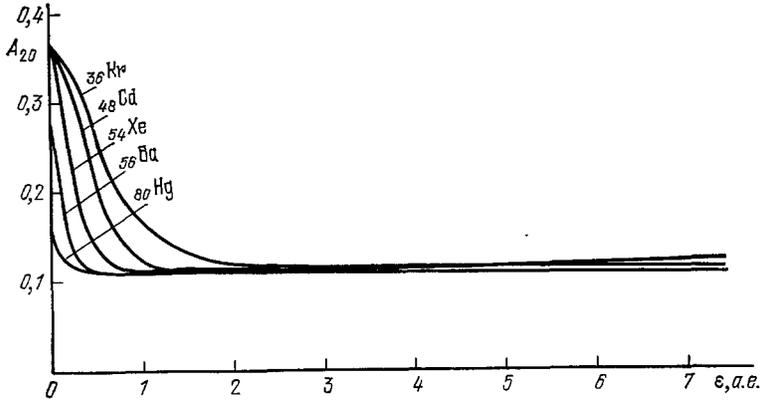


Рис. 27. Степень выстраивания однократных ионов Kr, Cd, Xe, Ba и Hg с вакансией в $3d_{5/2}$ -подоболочке как функция энергии фотоэлектрона⁹³. Расчеты проведены с потенциалом Германа — Скильмана.

ионов может наблюдаться в анизотропии углового распределения последующего рентгеновского излучения или оже-электронов, а также поляризации рентгеновских лучей.

6. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЭЛЕКТРОНОВ МАЛОЙ ЭНЕРГИИ С АТОМОМ В СЛУЧАЕ ДВУХЪЯМНОГО ПОТЕНЦИАЛА

а) Резонансы формы в сечении упругого рассеяния электронов на атоме

Если электрон движется в поле атома, эффективный потенциал которого имеет форму ямы, отделенной потенциальным барьером, то при энергии электрона, равной энергии уровня во внутренней яме, происходит скачкообразное изменение фазы рассеяния (3.9). Это обуславливает появление резонансов формы в парциальном сечении упругого рассеяния электронов на атоме. Сечение в области резонанса описывается формулой^{9, 53}:

$$\sigma_r = \sigma_0 \frac{(\varepsilon' + q)^2}{1 + \varepsilon'^2}, \quad (6.1)$$

$$\varepsilon' = \frac{\varepsilon - \varepsilon_r}{\Gamma/2}, \quad q = -\text{ctg} \delta_l^0; \quad (6.2)$$

ε_r , Γ и δ_l^0 определены согласно (3.8) — (3.9), σ_0 — фоновое сечение рассеяния.

Выражение, аналогичное (6.1), получено также для резонансного сечения фотоионизации⁹⁴.

Чем больше орбитальный момент электрона, а, при данном l , чем меньше энергия квазистационарного уровня, тем больше барьер, который препятствует движению электрона, и тем острее резонанс.

Резонанс, существующий в парциальном сечении σ_l , может проявиться и в полном сечении $\sigma = \sum_l \sigma_l$, так как при малых энергиях в нем основной вклад дают лишь несколько первых членов⁵³.

Формула (6.4) описывает одиночный резонанс в одноканальном приближении. Учет связи с каналами неупругого рассеяния приводит к появлению дополнительных резонансов, а сдвиг фазы становится комплексным^{9, 11}. Однако часто эти поправки малы и поведение сечения упругого рассеяния в основном описывается действительным сдвигом фазы⁹.

Резонансы формы у порога наблюдаются при упругом рассеянии электронов на атомах щелочных, щелочно-земельных, инертных и др. элементов (работы⁹⁵⁻⁹⁷ и др., подробную библиографию можно найти в обзорах^{98, 99}). Хотя одноканальная функция, рассчитанная с потенциалом Хартри — Фока и даже с потенциалом Хартри, в некоторых случаях позволяет изучать резонансы формы в сечении упругого рассеяния¹⁰⁰, в большинстве случаев при их теоретическом исследовании используются более точные методы: уравнения сильной связи, вариационный метод и др.^{98, 99}.

б) Существование узкого максимума в спектре тормозного излучения

При облучении лантановой мишени моноэнергетическими электронами был обнаружен узкий максимум в спектре тормозного излучения близ границы спектра (рис. 28). Расчеты тормозного спектра с потенциалом ХС¹⁰¹ показали, что в спектре появляется структура, качественно похожая на наблюдаемую, но при большем расстоянии от края спектра — она

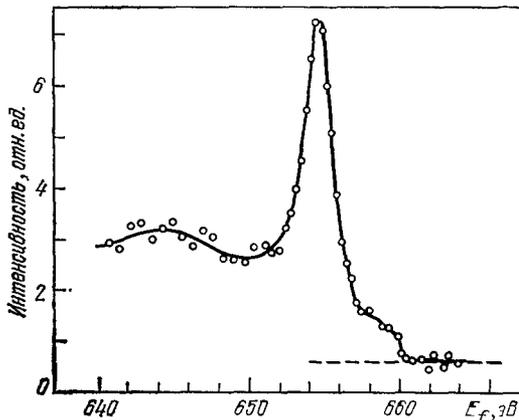


Рис. 28. Тормозной рентгеновский спектр, излучаемый при рассеянии пучка моноэнергетических электронов ($E = 660$ эВ) на лантановой мишени¹⁶.

происходит от вклада f -канала рассеянного электрона. Для этого частичного вклада характерен сдвинутый от края максимум. Электрон, теряющий почти всю свою энергию на излучение, может образовать с атомом-мишенью метастабильный комплекс. Существование препятствия в виде потенциального барьера для распада такого комплекса влияет на вероятность излучения фотона данной энергии¹⁴.

Подобный острый максимум близ высокоэнергетического предела спектра тормозного излучения был обнаружен также для церия¹⁷.

В работах^{101, 17, 102} делалась попытка объяснить существ-

ованием резонанса в тормозном спектре также аномальную зависимость интенсивности рентгеновского $M_{\alpha, \beta}$ -спектра от энергии первичного электронного пучка близ $M_{4, 5}$ -краев ионизации. Однако привлечение для интерпретации этих спектров дополнительных экспериментальных данных¹⁰³ свидетельствует в пользу того, что резонансное рентгеновское излучение здесь определяется не тормозным излучением, а дискретными переходами, при этом вариация спектра связана с изменением заселенности начального состояния.

в) Подавление выхода оже-электронов при ионизации атома электронами

Явление, аналогичное сдвинутому краю фотоионизации, может иметь место и при ионизации атома электронами. Если ионизируется оболочка с большим одноэлектронным орбитальным моментом, каналы с $l \geq 2$ могут вносить в сечение существенный вклад. Рассеяние по этим каналам будет испытывать эффект потенциального барьера, что может привести к заметному подавлению сечения у порога ионизации и последующему резонансному его возрастанию. Это должно проявляться в аномальной зависимости рентгеновского и оже-излучения от энергии электронного пучка.

При ионизации 4f-оболочки золота, висмута и свинца наблюдалось подавление выхода оже-электронов (интегральной интенсивности оже-спектра), когда энергия пучка несколько превышала энергию связи 4f-

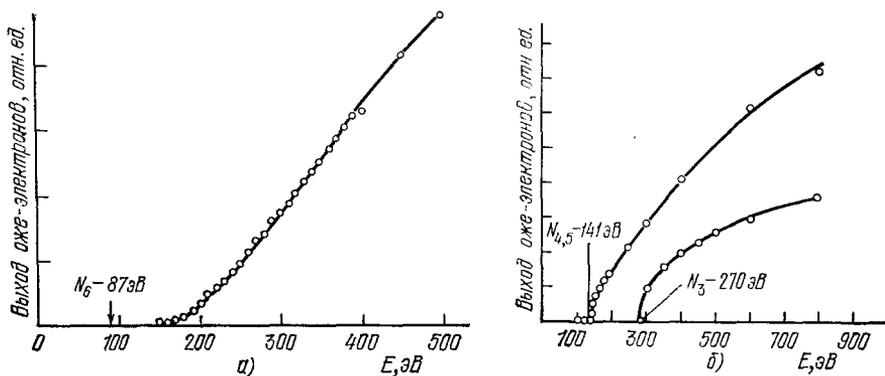


Рис. 29. Аномальный (а) и нормальный (б) пороги выхода оже-электронов при ионизации атомов электронным пучком¹⁵.

Пороги ионизации указаны стрелками. E — энергия первичного электронного пучка. а) Оже-переходы $N_{6,7}O_{4,5}O_{4,5}$ в золоте после ионизации 4f-оболочки; б) оже-переходы $N_{4,5}VV$ и $N_3N_{4,5}V$ в гадолинии, происходящие после ионизации соответственно 4d- и 4p-оболочек.

электрона¹⁵. Оже-спектр $N_{6,7}O_{4,5}O_{4,5}$ появляются лишь при энергии пучка, на 60—70 эВ превышающей энергию связи (рис. 29, а). В то же время выход оже-электронов при ионизации 4p- или 4d-оболочек соответствует нормальному порогу ионизации — спектр наблюдался сразу, как только энергия пучка превысила энергию связи (рис. 29, б).

Подобное подавление спектра у порога и последующее возрастание интенсивности при увеличении энергии первичного электронного пучка может иметь место и в рентгеновском спектре излучения. Возможно, что с пороговой зависимостью сечения ионизации или возбуждения 3d-оболочки от энергии электронного пучка связано изменение интенсивности $M_{\alpha, \beta}$ -спектров излучения лантана и церия^{101, 17}, которое упоминалось в предыдущем подразделе.

Потенциальный барьер может подавлять вылет оже-электронов малой энергии. Хотя, согласно правилам отбора, для большинства конфигураций возможен вылет оже-электронов с несколькими орбитальными моментами, но часто основной вклад в вероятность оже-перехода дает один канал. Если ему соответствует орбитальный момент $l \geq 2$, возможно подавление оже-спектра для некоторых элементов, хотя соответствующие оже-переходы разрешены энергетически, и скачкообразное увеличение вероят-

ности перехода для другого элемента при увеличении энергии перехода. Экспериментальное обнаружение такого явления затрудняет сложность регистрации оже-электронов малой энергии.

г) Большой послестолкновительный оже-сдвиг

При возбуждении оже-спектра фотонами с энергией, мало превышающей порог образования начальной вакансии, наблюдается зависимость энергии линий оже-спектра от энергии фотонов. Причина этого эффекта — так называемое послестолкновительное взаимодействие¹⁰⁴. Оже-электрон испытывает кулоновское отталкивание медленно улетающего фотоэлектрона, что приводит к возрастанию кинетической энергии оже-электрона. Этот послестолкновительный сдвиг имеет величину порядка 0,1—0,2 эВ. В работе¹⁷ обнаружен большой послестолкновительный сдвиг оже-линии N_5O_2, zO_2, zS_0 для Cs^+ , равный $1,0 \pm 0,2$ эВ. Сдвиг той же линии для предшествующих элементов с изоэлектронной конфигурацией Xe и I^- имеет «нормальную» величину, соответственно $0,04 \pm 0,5$ эВ и $0,2 \pm 0,1$ эВ. Именно для Cs^+ 4f-электрон в многоэлектронном состоянии $4d^9 4f^1 P$ находится на грани коллапса (см. табл. I и рис. 26), следовательно, во внутренней яме существует квазистационарный уровень с малой положительной энергией, и при этой энергии фотоэлектрона должно произойти внезапное проникновение его волновой функции в область внутренней ямы. В результате значительно увеличивается отталкивание между фото- и оже-электронами, что приводит к большому послестолкновительному оже-сдвигу. С другой стороны, для I^- и Xe этот уровень во внутренней яме находится значительно выше, и в исследованном интервале энергии у порога, где проявляется послестолкновительное взаимодействие, резонансное проникновение волновой функции фотоэлектрона внутрь атома не происходит — его взаимодействие с оже-электроном имеет «нормальный» характер. Приведенные в работе¹⁷ результаты, по утверждению авторов, представляют прямое доказательство, что для Cs^+ происходит «коллапс» f-волновой функции непрерывного спектра.

7. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Существование двухъямного потенциала и связанное с этим явление коллапса электрона могут обусловить аномальные — скачкообразные изменения в различных атомных спектрах: энергетических, фотопоглощения, упругого и неупругого рассеяния электронов на атоме, оже-, рентгеновских эмиссионных и т. д. Одноэлектронное приближение в большинстве случаев позволяет объяснить эти особенности спектров, хотя в условиях критического равновесия учет многоэлектронных эффектов в некоторых случаях может быть существенным.

Явление коллапса электрона еще мало исследовано экспериментально из-за сложности проведения измерений в припороговых областях или с высоковозбужденными атомами. Недостаточно изучено это явление и теоретически, особенно при использовании методов многоэлектронной теории атома.

Ярко выраженных эффектов потенциального барьера следует ожидать в отрицательных ионах. На высоту барьера и условия коллапса электрона должны оказывать существенное влияние внешние поля¹⁰⁵.

По сравнению со свободными атомами еще менее изучены эффекты потенциального барьера в молекулах и твердых телах. В частности, отметим, что распределение одноэлектронной волновой функции в двух потенциальных ямах могло бы объяснить возможность участия f-электронов

в химической связи, о чем свидетельствуют некоторые результаты по фазовым переходам первого и второго рода ^{106,107}, магнитным свойствам ¹⁰⁶, химическим сдвигам рентгеновских линий для редкоземельных металлов и соединений ¹⁰⁸.

Коллапс электрона представляет собой чуткий индикатор состояния атома, что может быть использовано для прецизионных экспериментов по исследованию свойств атомов.

Автор благодарен С. А. Кучасу и А. В. Каросене за плодотворные дискуссии и ценные замечания.

Институт физики АН Лит. ССР

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Fermi E.— In: *Quantentheorie und Chemie*/Ed. N. Falkenhagen.—Leipzig: S. Hinzl-Verlag, 1928. S. 95.— Перевод: Ферми Э. Научные труды.— М.: Наука, 1971.— Т. 1, с. 288.
2. Goerpert Mayer M.— *Phys. Rev.*, 1941, v. 60, p. 184.
3. Cowan R. D.— *J. Opt. Soc. Am.*, 1968, v. 58, p. 924.
4. Latter R.— *Phys. Rev.*, 1955, v. 99, p. 510.
5. Connerade J. P.— *J. Phys. Ser. B*, 1978, v. 11, p. L381.
6. Кучас С. А., Каросене А. В., Каразия Р. И.— *Опт. и спектр.*, 1976, т. 40, с. 764.
7. Hansen J. E., Flifet A. W., Kelly H. P.— *J. Phys. Ser. B*, 1975, v. 8, p. L127.
8. Кучас С. А., Каросене А. В., Каразия Р. И.— *Изв. АН СССР. Сер. физ.*, 1976, т. 40, с. 270.
9. Burke P. G. *Potential Scattering in Atomic Physics*.— N.Y.; L.: Plenum Press, 1977; перевод: Бэрк Ф. Дж. Потенциальное рассеяние в атомной физике. М.: Атомиздат, 1980. Гл. 7.
10. Manson S. T., Cooper J. W.— *Phys. Rev.*, 1968, v. 165, p. 126.
11. Жигунов В. П., Захарьев Б. Н. Методы сильной связи каналов в квантовой теории рассеяния.— М.: Атомиздат, 1974.— С. 81.
12. Connerade J. P.— *Contemp. Phys.*, 1978, v. 19, p. 415.
13. Chiang T.-C., Eastman D. E., Himpfel F. J., Kaindl G., Aono M.— *Phys. Rev. Lett.*, 1980, v. 45, p. 1846.
14. Fano U.— *Phys. Rev. Ser. A*, 1975, v. 12, p. 2638.
15. Smith D. M., Gallon T. E., Matthew J. A. D.— *J. Phys. Ser. B*, 1974, v. 7, p. 1255.
16. Liefeld R. J., Burr A. F., Chamberlain M. B.— *Phys. Rev. Ser. A*, 1974, v. 9, p. 316.
17. Chamberlain M. B., Burr A. F., Liefeld R. J.— *Ibid.*, 1974, v. 9, p. 663.
18. Fano U.— *Comments Atom. and Mol. Phys.*, 1972, v. 3, p. 75.
19. Dehmer J. L.— *Phys. Fennica* 1974, v. 9, suppl. S1, p. 60.
20. Fano U., Cooper J. W.— *Rev. Mod. Phys.*, 1968, v. 40, p. 441;— Перевод: Фано У., Купер Дж. Спектральные распределения сил осцилляторов в атомах.— М.: Наука, 1972.
21. Wu T. Y.— *Phys. Rev.*, 1933, v. 44, p. 727.
22. Rau A. R. P., Fano U.— *Ibid.*, 1968, v. 167, p. 7.
23. Hartree R. D. *The Calculation of Atomic Structures*.— N.Y.; Lnd.: J. Willey, 1957; перевод: Хартри Д. Расчеты атомных структур.— М.: ИЛ, 1960.
24. Froese-Fischer Ch. *The Hartree-Fock Method for Atoms*.— N.Y.: J. Willey, 1977.
25. Herman F., Skillman S. *Atomic Structure Calculations*.— New Jersey: Prentice-Hall, 1963.— P. 1—8.
26. Cooper J. W.— *Phys. Rev.*, 1962, v. 128, p. 681.
27. Каросене А. В., Киселев А. А., Каразия Р. И.— *Литовск. физ. сб.*, 1973, т. 13, с. 363.
28. Mansfield M. W. D., Newsom G. H.— *Proc. Roy. Soc. Ser. A*, 1977 v. 357, p. 77.
29. Connerade J. P., Mansfield M. W. D.— *Ibid.*, 1975, v. 346, p. 565.
30. Griffin D. C., Andrew K. L., Cowan R. D.— *Phys. Rev.*, 1969, v. 177, p. 62.
31. Wendin G.— *J. Phys. Ser. B*, 1976, v. 9, p. L297.
32. Band I. M., Fomichev V. J.— *Phys. Lett. Ser. A*, 1980, v. 75, p. 178

33. Банд И. М., Фомичев В. И., Тржасковская М. Б. Препринт ЛИЯФ № 574.— Ленинград, 1980.
34. Кучас С. А., Каросене А. В.— Литовск. физ. сб., 1978, т. 18, с. 187.
35. Киселев А. А., Каросене А. В., Каразия Р. И.— Ibid., 1973, т. 13, с. 375.
36. Кучас С. А., Каросене А. В.— Ibid., 1980, т. 20, с. 15.
37. Connerade J. P., Baig M. A., Mansfield M. W. D., Radtke E.— Proc. Roy. Soc. Ser. A, 1978, v. 361, p. 379.
38. Cheng K., Kim Y. K.— J. Opt. Soc. Am., 1979, v. 69, p. 125.
39. Griffin D. C., Cowan R. D., Andrew K. L.— Phys. Rev. Ser. A, 1971, v. 3, p. 1233.
40. Юцис А. П.— ЖЭТФ, 1972, т. 23, с. 357, 371.
41. Amusia M. Ya., Черепков Н. А.— Case Studies Atomic Phys., 1975, v. 5, p. 47.
42. Wendin G.— In: Vacuum UV Radiation Physics: Proc. of the IV Intern. Conference on VUV Physics, Hamburg, 1974/Ed. E. E. Koch, R. Haensel, Ch. Kunz—Vieweg, Pergamon.— P. 225.
43. Амусья М. Я., Черепков Н. А., Чернышева Л. В.— ЖЭТФ, 1971, т. 60, с. 160.
44. Cowan R. D., Mann J. B. In: Atomic Physics. V. 2: Proc. of the II Intern. Conference on Atomic Physics.— Lnd.; N.Y.: Plenum Press, 1971.— P. 215.
45. Moore C. E. Atomic Energy Levels.— Washington. National Bureau of Standards, Circ. No. 467. V. 1—3, 1949, 1952, 1958.
46. Mansfield M. W. D.— Proc. Roy. Soc. Ser. A, 1976, v. 348, p. 143.
47. Connerade J. P.— Ibid., 1976, v. 347, p. 575.
48. Hansen J. E.— J. Phys. Ser. B, 1972, v. 5, p. 1096.
49. Hansen J. E.— Ibid., p. 1083.
50. Wendin G., Starace A. F.— Ibid., 1978, v. 11, p. 4119.
51. Seaton M. J.— Proc. Phys. Soc., 1966, v. 88, p. 801.
52. Starace A. F.— In: Photoionization and Other Probes of Many-Electron Interactions.— Ed. F. J. Wuilleumier.— N. Y.; L.: Plenum Press, 1975.— P. 395.
53. Taylor J. R. Scattering Theory: The Quantum Theory on Nonrelativistic Collisions.— N.Y.; L.: J. Willey, 1972; перевод: Тейлор Дж. Теория рассеяния. Квантовая теория нерелятивистских столкновений.— М.: Мир, 1975.— Гл. 11—13.
54. Newton R. G. Scattering Theory of Waves and Particles — N. Y.: 1966; перевод: Ньютон Р. Теория рассеяния волн и частиц.— М.: Мир, 1969.— Гл. 12.
55. Mansfield M. W. D., Connerade J. P.— Proc. Roy. Soc. Ser. A, 1976, v. 352, p. 125.
56. Connerade J. P., Mansfield M. W. D., Cukier M., Pantelouris M.— J. Phys. Ser. B, 1980, v. 13, p. L235.
57. Connerade J. P., Pantelouris M., Baig M. A., Martin M. A. P., Cukier M. Ibid., 1980, v. 13, p. L357.
58. McGuire E. J.— In: Atomic Inner-Shell Processes, V. 1: Ionization and Transition Probabilities.— N.Y.: Academic Press, 1975.— P. 293.
59. Kleiman H.— J. Opt. Soc. Am., 1962, v. 52, p. 441.
60. Froman A., Linderberg J., Ohrn Y.— Ibid., 1964, v. 54, p. 1064
61. Roig R. A., Tondello G.— J. Opt. Soc. Am., 1975, v. 65, p. 829.
62. Edlen B., Risberg P.— Arkiv Fys., 1956, v. 10, p. 553.
63. Gabriel A. H., Fawcett B. C., Jordan C.— Proc. Phys. Soc. 1965, v. 87, p. 825.
64. Dehmer J. L., Starace A. F., Fano U., Sugar J., Cooper J. W.— Phys. Rev. Lett., 1971, v. 26, p. 1521.
65. Starace A. F.— Phys. Rev. Ser. B, 1972, v. 5, p. 1773.
66. Dehmer J. L., Starace A. F.— Ibid., 1972, v. 5, p. 1792.
67. Flifet A. W., Kelly H. P., Hansen J. E.— J. Phys. Ser. B, 1975, v. 8, p. L268.
68. Connerade J. P.— Ibid., 1978, v. 11, p. L409.
69. Connerade J. P., Mansfield M. W. D., Newsom G. H., Trasy D. H., Baig M. A., Thimm K.— Phil. Trans. Roy. Soc. Ser. A, 1979, v. 290, p. 327.
70. Rose S. J., Grant J. P., Connerade J. P.— Ibid., 1979, v. 296, p. 527.
71. Cooper J. W.— Phys. Rev. Lett., 1964, v. 13, p. 762.
72. Лукирский А. П., Зимкина Т. М., Брытов И. А.— Изв. АН СССР. Сер. физ., 1964, т. 28, с. 772.
73. Ederer D. L.— Phys. Rev. Lett., 1964, v. 13, p. 760.
74. Combet-Farnaux F. J. de Phys., 1969, v. 30, p. 521.
75. Connerade J. P., Dreger B., Mansfield M. W. D.— Proc. Roy. Soc., 1976. v. 348, p. 235.

76. Deslattes R. D.— Phys. Rev. Lett., 1968, v. 20, p. 483.
77. Амусья М. Я., Иванов В. К., Шейнерман С. А., Шефтель С. И. — ЖЭТФ, 1980, т. 78, с. 910.
78. Elango M., Maiste A., Ruus R.— Phys. Lett. Ser. A, 1979, v. 72, p. 16.
79. Майсте А. А., Руус Р. Э., Кучас С. А., Каразия Р. И., Эланго М. А.— ЖЭТФ, 1980, т. 78, с. 941.
80. Майсте А. А., Руус Р. Э., Эланго М. А.— ЖЭТФ, 1980, т. 79, с. 1671.
81. Connerade J. P., Mansfield M. W. D., Martin M. A. P.— Proc. Roy. Soc. Ser. A, 1976, v. 350, p. 405.
82. Davis L. C., Feldkamp L. A.— Phys. Rev. Ser. A, 1978, v. 17, p. 2012.
83. Amusia M. Ya., Dolmatov V. K., Ivanov V. K., Sheftel S. I.— In: Sixth Intern. Conference on Atomic Physics. Riga, 1978. Abstr. of contrib. papers/Ed. E. Anderson, E. Kraulina, R. Peterkop.— Riga, 1978.— P. 402.
84. Wolff H. W., Bruhn R., Radler K., Sonntag B.— Phys. Lett. Ser. A, 1976, v. 59, p. 67.
85. Bruhn R., Sonntag B., Wolff H. W.— J. Phys. Ser. B, 1979, v. 12, p. 203.
86. Трасу Д. Н.— Proc. Roy. Soc. Ser. A, 1977, v. 357, p. 485.
87. Фомичев В. А., Зимкина Т. М., Грибовский С. А., Жукова И. И.— ФТТ, 1967, т. 9, с. 1490.
88. Radtke E. R.— J. Phys. Ser. B, 1979, v. 12, p. L71.
89. Rabe P., Radler K., Wolff H. W.— Цит. в сб. ⁴².— P. 247.
90. Глембоцкий И. И., Каросене А. В., Киселев А. А., Савукина А. Ю., Шаджювене С. Д., Юцис А. П.— Лиевск. физ. сб., 1972, т. 12, с. 235.
91. Ederer D. L., Lucatorto T. B., Saloman E. B., Madden R. P., Sugar J.— J. Phys. Ser. B, 1975, v. 8, p. 121.
92. Amusia M. Ya., Sheftel S. I.— Phys. Lett. A, 1976, v. 55, p. 469.
93. Berezko E. G., Kabachnik N. M., Rostovsky V. S.— J. Phys. Ser. B, 1978, v. 11, p. 1749.
94. Fano U.— Phys. Rev., 1961, v. 124, p. 1866.
95. Sinfaïlam A.-L.— Phys. Rev. Ser. A, 1973, v. 7, p. 1987.
96. Gehenn W.— J. Phys. Ser. B, 1977, v. 10, p. 3105.
97. Kurtz H. A.— Phys. Rev. Ser. A, 1979, v. 19, p. 43.
98. Nesbet R. K.— Adv. Atom. and Mol. Phys., 1977, v. 13, p. 315.
99. Nesbet R. K. Variational Methods in Electron-Atom Scattering Theory.— N.Y.: Plenum Press, 1980.
100. Mott N. F., Massey H. S. W. The Theory of Atomic Collisions.— L.: Oxford University Press, 1965; перевод: Мотт Н., Мессин Т. Теория атомных столкновений. М.: Мир. 1969.— Гл. 18.
101. Lee C. M., Pratt R. H.— Phys. Rev. Ser. A, 1975, v. 12, p. 707.
102. Wendin G., Nuroh K.— Phys. Rev. Lett., 1977, v. 39, p. 48.
103. Kanski J., Nilsson P. O.— Ibid., 1979, v. 43, p. 1185.
104. Niehaus A.— J. Phys. Ser. B, 1977, v. 10, p. 1845.
105. Fano U.— Colloq. Int CNRS, 1977, t. 273, p. 127.
106. Савицкий Е. М., Терехова В. Ф. Металловедение редкоземельных элементов.— М.: Наука, 1975.— Гл. 2, с. 28.
107. Шабуров В. А., Банд И. М., Грушко А. И. и др.— ЖЭТФ, 1973, т. 65, с. 1157.
108. Удрис А. И., Макаров Л. Л., Каразия Р. И., Зайцев Ю. М., Грабаускас Д. В., Богданович П. О., Батраков Ю. Ф.— Применение приближения Хартри—Фока к изучению химических сдвигов рентгеновских линий.— Деп. в ВИНТИ № 1668-78.