

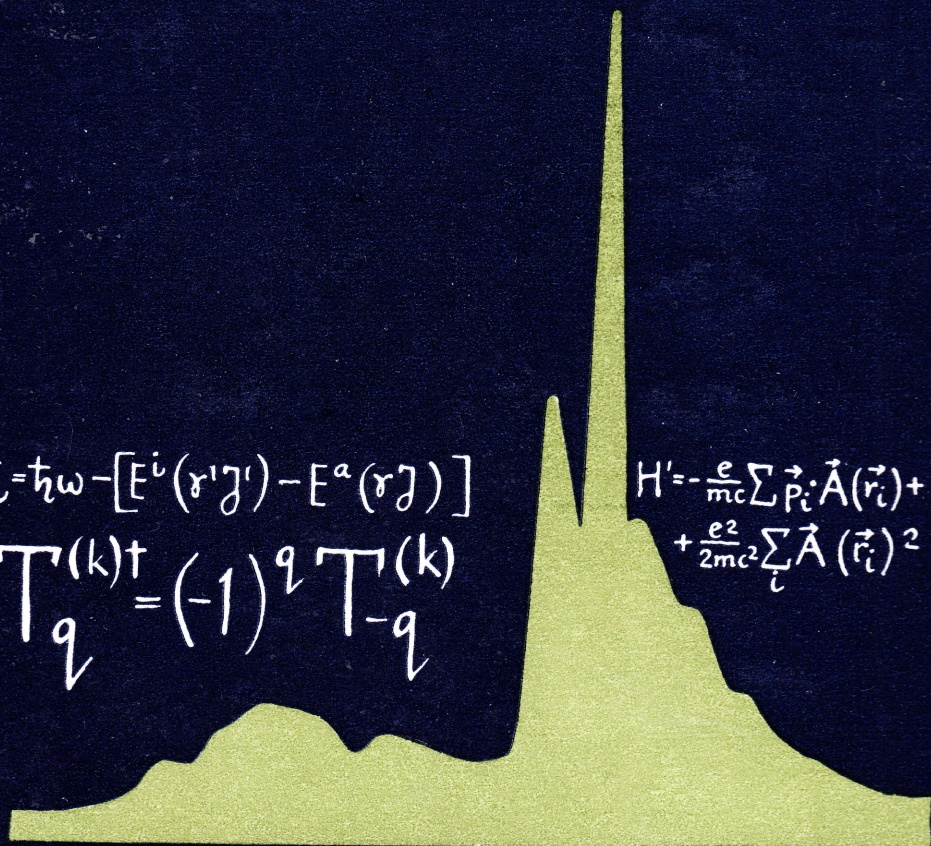
Р. Каразия

ВВЕДЕНИЕ В ТЕОРИЮ РЕНТГЕНОВСКИХ И ЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРОВ СВОБОДНЫХ АТОМОВ

$$\mathcal{E} = \hbar\omega - [E^i(r', j') - E^a(r, j)]$$

$$T_q^{(k)\dagger} = (-1)^q T_{-q}^{(k)}$$

$$H' = -\frac{e}{mc} \sum_i \vec{p}_i \cdot \vec{A}(\vec{r}_i) + \frac{e^2}{2mc^2} \sum_i \vec{A}(\vec{r}_i)^2$$



Р.Каразия

**ВВЕДЕНИЕ В ТЕОРИЮ
РЕНТГЕНОВСКИХ
И ЭЛЕКТРОННЫХ
СПЕКТРОВ СВОБОДНЫХ
АТОМОВ**

Монография



Вильнюс «Мокслас» 1987

R. KARAZIJA
LAISVŲJŲ ATOMŲ RENTGENO
IR ELEKTRONŲ SPEKTRŲ
TEORIJOS ĮVADAS

R. KARAZIJA
THE THEORY OF X-RAY
AND ELECTRONIC SPECTRA
OF FREE ATOMS.
AN INTRODUCTION

ББК 22.38
К 21

УДК 539.182+539.184+535.33

Каразия Р. Введение в теорию рентгеновских и электронных спектров свободных атомов: Монография / Институт физики АН ЛитССР. Вильнюс: Мокслас, 1987. 276 с.

Излагается теория рентгеновских и электронных спектров свободных многоэлектронных атомов с открытыми оболочками, которая применима для интерпретации спектров газов и паров, а также для спектров твердых тел, содержащих атомы с открытой f - или d -оболочкой или соответствующих переходам во внутренних оболочках. Монография охватывает широкий круг вопросов, связанных с физикой рентгеновских лучей и процессами во внутренних оболочках атома: основы теоретического описания атома с учетом многоэлектронных эффектов, особенности состояний с вакансиями и способы их возбуждения, теоретическое описание спектров излучения, поглощения и рассеяния рентгеновских лучей, фотоэлектронных и оже-спектров. В книге последовательно применяется математический аппарат неприводимых тензорных операторов, приводятся выражения для вероятностей или сечений процессов в различных приближениях. Много внимания уделяется корреляционным эффектам и их проявлениям в различных спектрах.

Монография предназначена для теоретиков и экспериментаторов, работающих в области рентгеновской и электронной спектроскопии, а также ее применений.

Рецензенты:

д-р физ.-мат. н. проф. Э. С. Парилис,
канд. физ.-мат. н. доц. Д. Грабаускас

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	5
1. ОСНОВЫ ТЕОРИИ АТОМА. ОДНОКОНФИГУРАЦИОННОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ	9
1.1. Момент количества движения и $3nj$ -коэффициенты	10
1.2. Антисимметричные волновые функции многоэлектронной системы ..	15
1.3. Неприводимые тензорные операторы и их матричные элементы ..	19
1.4. Взаимодействия в нерелятивистском атоме	26
1.5. Метод Хартри—Фока	34
1.6. Релятивистское приближение	40
1.7. Приближенный учет релятивистских эффектов	48
1.8. Взаимодействие атома с электромагнитным полем. Операторы радиационных переходов	54
2. КОРРЕЛЯЦИОННЫЕ МЕТОДЫ ТЕОРИИ АТОМА	65
2.1. Корреляционная энергия и простейшие методы ее учета	66
2.2. Многоконфигурационное приближение	70
2.3. Стационарная теория возмущений	78
2.4. Взаимодействие дискретного состояния с континуумом	91
3. СТРУКТУРА ЭЛЕКТРОННЫХ ОБОЛОЧЕК АТОМА. КОНФИГУРАЦИИ С ВАКАНСИЯМИ	97
3.1. Симметрия между вакансиями и электронами. Вакансия как квазичастица	97
3.2. Типы связи и энергетический спектр	104
3.3. Коллапс возбужденного электрона	109
3.4. Сильно смешивающиеся конфигурации	111
4. СОЗДАНИЕ ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЙ	114
4.1. Заселенности уровней в условиях динамического равновесия системы ..	115
4.2. Возбуждение и ионизация атомов электронами	118
4.3. Образование состояний с внутренними вакансиями в столкновениях атомов с ионами	127
4.4. Расчет вероятностей многоэлектронных переходов методом внезапного возмущения атома	131
5. СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ	137
5.1. Коэффициент и сечение фотопоглощения	137
5.2. Поглощение рентгеновских лучей многоэлектронным атомом. Одноконфигурационное приближение	144
5.3. Уточненные методы описания спектра фотопоглощения	151
6. ФОТОЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ	158
6.1. Угловое распределение фотоэлектронов	158
6.2. Распределение фотоэлектронов по энергиям. Роль корреляционных эффектов	163
6.3. Энергии связи. Сдвиги электронных и рентгеновских линий	167
7. ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИЕ СПЕКТРЫ ИЗЛУЧЕНИЯ	171
7.1. Основные черты спектра излучения. Диаграммные и спутные линии	171
7.2. Теоретическое описание спектра излучения	175

8. ОЖЕ-СПЕКТРЫ	185
8.1. Оже-переходы в атомах	185
8.2. Оже-спектры многоэлектронных атомов	188
8.3. Уточненные методы расчета оже-спектров	199
9. ШИРИНА И ФОРМА ЛИНИЙ. ВЫХОД ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ	204
9.1. Факторы, определяющие форму рентгеновских и электронных линий	205
9.2. Выход флуоресценции	211
9.3. Зависимость естественной ширины уровней и выхода флуоресценции от характеристик атома	214
10. ТОРМОЗНОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ И РАССЕЯНИЕ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ	218
10.1. Тормозное излучение электрона в поле атома	219
10.2. Рассеяние рентгеновских лучей атомами	227
ПРИЛОЖЕНИЕ 1. Энергии связи электронов в свободных атомах	242
ПРИЛОЖЕНИЕ 2. Основные формулы суммирования $6j$- и $9j$-коэффициентов	247
ПРИЛОЖЕНИЕ 3. Матрицы преобразования для трех и четырех моментов количества движения	249
ЛИТЕРАТУРА	250
Оглавление на английском языке	271

ОСНОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

α	постоянная тонкой структуры, равная $e^2/\hbar c \approx 0,00729735$;
ζ_{nl}	постоянная спин-орбитального взаимодействия (1.217);
δ_l	фаза рассеяния;
σ_{nl}	постоянная (внешнего) экранирования (3.11);
σ'_{nl}	постоянная полного экранирования;
$\varrho(r)$	сферически усредненная плотность вероятности нахождения электронов в атоме (1.151);
a_v^*, a_v	операторы рождения и уничтожения электрона в состоянии v ;
$A_a(E)$	спектральная функция вакансии a^{-1} (3.14);
c	скорость света;
$C^{(k)}$	оператор сферической функции (1.97);
$D^{(1)} \equiv O^{(1)}$	оператор дипольного перехода ((1.251) при $t=1$);
e	абсолютная величина заряда электрона;
$\hat{e}$	единичный вектор поляризации фотона;
F^k, G^k	интегралы электростатического взаимодействия (1.105), (1.106);
$\hbar$	постоянная Планка, $\hbar = h/2\pi$;
H^e	оператор электростатического взаимодействия (1.93);
H^{so}	оператор спин-орбитального взаимодействия (1.125);
$I_{nl} (I_{nlj})$	энергия связи электрона $nl(nlj)$;
k	волновой вектор фотона,
m	масса покоя электрона;
$\eta(\gamma J)$	заселенность уровня γJ ;
$P_{nl}(r)$	радиальная волновая функция электрона nl ;
$P_{nlj}(r), Q_{nlj}(r)$	{ большая и малая компоненты релятивистской волновой функции;
R	постоянная Ридберга, равная $me^4/4\pi\hbar^3c$;
Ry	ридберг, равный $1/2$ а. е. энергии;
$s_{n_1 l_1, n_2 l_2}^{(n)}$	одноэлектронный субматричный элемент оператора электрического мультипольного перехода (1.256);
$U^{(k)}, V^{(kk')}$	операторы, составленные из единичных тензоров (1.68), (1.69);
Z	атомный номер или заряд ядра в единицах e , Z^* — эффективный заряд ядра;
q	волновой вектор электрона;
${}_e O^{(t)}, {}_m O^{(t)}$	релятивистские операторы электрического и магнитного мультипольных переходов (1.268), (1.269);

$Y_{lm}(\theta, \varphi)$	сферическая функция;
$\Pi_1, j_2, j_3, \dots]$	$(2j_1+1) (2j_2+1) (2j_3+1) \dots$;
$\{l_1 l_2 l_3\}$	триадное условие (1.11);
$(l_1 l_2 l_3)$	триадное условие с четной суммой параметров;
$\langle \rangle$	матричный элемент относительно нерелятивистских волновых функций;
$()$	матричный элемент относительно релятивистских волновых функций;
$()$	генеалогический коэффициент;
$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix}$	коэффициент Вигнера (1.16);
$\left\{ \begin{matrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ l_1 & l_2 & l_3 \end{matrix} \right\}$	6j-коэффициент (1.21);
$\left\{ \begin{matrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ l_1 & l_2 & l_3 \\ k_1 & k_2 & k_3 \end{matrix} \right\}$	9j-коэффициент (1.25).

Обозначения рентгеновских линий излучения

Линия обозначается буквой начального состояния с индексом, указанным в таблице. Линии *L*- и *M*-серий, соответствующие переходам вакансий в *P*-слой, а также линии *N*-серии, не имеющие специальных обозначений, не указаны

Конечное состояние	Начальное состояние								
	<i>K</i>	<i>L</i> ₁	<i>L</i> ₂	<i>L</i> ₃	<i>M</i> ₁	<i>M</i> ₂	<i>M</i> ₃	<i>M</i> ₄	<i>M</i> ₅
<i>L</i> ₁ 2 <i>s</i>	...								
<i>L</i> ₂ 2 <i>p</i> _{1/2}	α ₂								
<i>L</i> ₃ 2 <i>p</i> _{3/2}	α ₁								
<i>M</i> ₁ 3 <i>s</i>		...	η	<i>l</i>					
<i>M</i> ₂ 3 <i>p</i> _{1/2}	β ₃	β ₄	...	<i>t</i>	...				
<i>M</i> ₃ 3 <i>p</i> _{3/2}	β ₁	β ₃	β ₁₇	<i>s</i>	...				
<i>M</i> ₄ 3 <i>d</i> _{3/2}	β ₅ ^{II}	β ₁₀	β ₁	α ₂		...	...		
<i>M</i> ₅ 3 <i>d</i> _{5/2}	β ₅ ^I	β ₉	...	α ₁			...		
<i>N</i> ₁ 4 <i>s</i>		...	γ ₅	β ₆		...	...		
<i>N</i> ₂ 4 <i>p</i> _{1/2}	β ₂ ^{II}	γ ₂	...	...	...			ζ ₂	...
<i>N</i> ₃ 4 <i>p</i> _{3/2}	β ₂ ^I	γ ₃	...	...	...			...	ζ ₁
<i>N</i> ₄ 4 <i>d</i> _{3/2}	β ₄ ^{II}	...	γ ₁	β ₁₅		...	γ ₂		
<i>N</i> ₅ 4 <i>d</i> _{5/2}	β ₄ ^I	γ ₁₁	...	β ₂			γ ₁		
<i>N</i> ₆ 4 <i>f</i> _{5/2}		...	<i>v</i>	<i>u</i> '				β	α ₂
<i>N</i> ₇ 4 <i>f</i> _{7/2}		...		<i>u</i>					α ₁
<i>O</i> ₁ 5 <i>s</i>		...	γ ₈	β ₇			...		
<i>O</i> ₂ 5 <i>p</i> _{1/2}	...	γ ₄ '	...	...	...			...	...
<i>O</i> ₃ 5 <i>p</i> _{3/2}	...	γ ₄	...	...	...			...	...
<i>O</i> ₄ 5 <i>d</i> _{3/2}		...	γ ₆	β ₅		...	...		
<i>O</i> ₅ 5 <i>d</i> _{5/2}		...		β ₅			...		
<i>P</i> _{2,3} 6 <i>p</i> _{1/2, 3/2}		γ ₁₃	...	...		...		...	...

... — наблюдалась, но не имеет специального обозначения

*Моему учителю
проф. Адольфасу Юцису*

ПРЕДИСЛОВИЕ

Изучение закономерностей рентгеновских спектров излучения и поглощения, формулировка закона Мозли, открытие эффекта Комптона сыграли важную роль в формировании квантовой механики. Позднее теория атома развивалась, исходя в основном из результатов более точной оптической спектроскопии, в то время как рентгеновская спектроскопия была теснее связана с физикой твердого тела и молекул. Однако примерно к 60-м годам методы рентгеновской спектроскопии, а также рентгеноэлектронной и оже-спектроскопии (кратко называемых электронной спектроскопией) были существенно усовершенствованы. О своеобразном ренессансе физики рентгеновских лучей, о важности ее методов в науке и технике свидетельствует, например, присуждение Нобелевской премии по физике за 1981 г. К. Зигбану «...за вклад в развитие электронной спектроскопии».

В рентгеновской и электронной спектроскопии все большее применение и развитие получают методы многоэлектронной теории свободного атома. Это определяется следующими причинами.

Возрастает интерес к спектрам атомов в газо- и парообразном состояниях. Они содержат важную информацию о свойствах сильновозбужденных атомов, о различных процессах, происходящих с участием внутренних и внешних электронных оболочек, о многоэлектронных эффектах. Сравнение спектров свободных атомов со спектрами тех же атомов в молекулах и твердых телах позволяет выделить эффекты окружения и свободного атома.

Значительное количество работ посвящается спектрам атомов инертных газов, изучение которых наиболее просто как экспериментально, так и теоретически, и тем самым они представляют удобный объект для проверки различных моделей, приближений и гипотез.

Интересными физико-химическими свойствами, широко используемыми в науке и технике, обладают соединения редкоземельных элементов. Их атомы содержат внутреннюю открытую f -оболочку. Модель свободного атома в качестве нулевого приближения пригодна и для описания многих спектров переходных элементов с открытой d -оболочкой. Эффекты кристаллического поля затем учитываются в первом порядке теории возмущений.

Если рентгеновский или оже-переход происходит с участием лишь внутренних оболочек атома, то приближение свободного атома или иона применимо и для интерпретации спектров других элементов — эффекты окружения часто проявляются лишь общим сдвигом спектра.

Рентгеновские и электронные спектры высокой точности имеют сложную структуру, которая содержит информацию о различ-

ных конкурирующих процессах во внутренних оболочках атома, многоэлектронных и релятивистских эффектах, а также сведения о сравнительно мало исследованных свойствах внутренних, особенно промежуточных, оболочек. Это вызывает возрастающий интерес к рентгеновской и электронной спектроскопии.

Теории и интерпретации рентгеновских и электронных спектров посвящен ряд монографий [1—10 и др.], однако в них в основном рассматриваются спектры твердых тел и молекул. Развитие и применение методов теории свободного атома в отдельных областях рентгеновской и электронной спектроскопии обобщались в ряде статей в сборниках [11—25], а также в отдельных обзорных статьях [26—31 и др.]. Настоящая книга представляет собой общее введение в физику внутренних оболочек атома, изложение теоретических основ различных рентгеновских и электронных спектров. Автор стремился последовательно использовать аппарат неприводимых тензорных операторов и довести рассмотрение до выражений, практически пригодных для расчета спектров. При этом возникает вопрос об относительной роли и области применимости релятивистских и нерелятивистских, а также одноконфигурационных и корреляционных методов.

Релятивистские эффекты быстро возрастают при увеличении заряда ядра и приближении оболочек к ядру. К сожалению, релятивистские методы значительно сложнее нерелятивистских. Кроме того, при наличии открытых оболочек распределение их электронов по подоболочкам возможно различными способами, и эти релятивистские конфигурации или подконфигурации сильно смешиваются между собой, поэтому нерелятивистскому одноконфигурационному приближению соответствует суперпозиция ряда подконфигураций, что еще более усложняет релятивистское описание атома. Во многих случаях релятивистские эффекты, особенно для промежуточных оболочек, могут быть эффективно учтены в первом порядке теории возмущений. Вследствие этого нерелятивистское приближение широко используется при интерпретации рентгеновских и электронных спектров, и ему в книге уделяется большое внимание. Релятивистские выражения будут приводиться в основном в одно- или двухэлектронном приближении, которые пригодны для описания переходов в глубоких внутренних оболочках.

В настоящее время в рентгеновской и электронной спектроскопии все шире применяются методы, учитывающие корреляции между электронами (эти методы будем называть корреляционными, а не многоэлектронными, поскольку многоэлектронные эффекты учитываются и в одноконфигурационном приближении, например, при использовании волновых функций связанных моментов). Для высоковозбужденных автоионизационных состояний, кроме корреляционных эффектов, обусловленных взаимодействием близлежащих конфигураций дискретного спектра, существенно также взаимодействие конфигураций с непрерывным спектром. Корреляции между электронами сильно возрастают для некоторых про-

межуточных и субвалентных оболочек. Все же во многих случаях одноконфигурационное приближение позволяет не только качественно, но и количественно описать основные черты различных спектров, выявить их закономерности. Оно остается наиболее универсальным и наглядным приближением, а также позволяет получить базис для уточненных расчетов. С другой стороны, многие корреляционные методы, особенно методы теории возмущений, практически пока реализуются только для простейших конфигураций с заполненными оболочками или небольшим числом электронов в атоме. Таким образом, всегда необходимо хорошо взвесить, в каких случаях достаточно большой дополнительный труд по учету корреляционных и релятивистских эффектов в рентгеновских и электронных спектрах, особенно в нулевом приближении, действительно необходим.

В данной книге не рассматривается интерпретация конкретных спектров. Библиография охватывает лишь малую часть работ по рассматриваемому широкому кругу вопросов, в первую очередь обзорные, а также более важные теоретические статьи.

Рассматриваемые теоретические методы не ограничены областью рентгеновских лучей и, за редкими исключениями, применимы также для описания спектров вакуумного ультрафиолета.

В первых двух главах книги коротко излагаются сведения по теории атома, которые потом широко используются в остальной части книги. В третьей главе рассматриваются особенности конфигураций с вакансиями и структура энергетического спектра. Четвертая глава знакомит с основными методами расчета заселенностей возбужденных состояний атома. Последующие главы посвящены теории различных рентгеновских и электронных спектров — излучения и поглощения рентгеновских лучей, фотоэлектронным, оже-, тормозного излучения и рассеяния рентгеновских лучей.

В выражениях сохранены величины e , m , $\hbar$, которые, как известно, принимаются равными единице в атомной системе единиц (форзац 3). Исключение составляют некоторые формулы, в которых использование атомной системы единиц является общепринятым, они снабжены знаком *.

Формулы нумеруются в пределах глав, а в ссылках на формулы из других глав сначала указывается глава, а затем формула, например (4.12). Формулы приложений обозначаются с дополнительной буквой П, далее через точку следуют номера приложения и формулы, например П.2.6.

Эта книга могла появиться лишь вследствие плодотворного влияния, которое оказал на автора его учитель академик АН Литовской ССР А. Юцис. Именно по его инициативе в Институте физики и математики АН Литовской ССР примерно пятнадцать лет назад были начаты работы по теории рентгеновских спектров. Автор благодарен проф. З. Рудзикасу за внимание к работе, полезные советы и создание условий для написания книги и своим

сотрудникам, кандидатам физ.-мат. н. А. Савукинасу, Ю. Канняускасу, Э. Нашленасу, С. Кучасу, А. Каросене, а также коллегам из Ростова-на-Дону канд. физ.-мат. н. И. Д. Петрову и д-ру физ.-мат. н. В. Л. Сухорукову за ценные замечания при прочтении рукописи книги или отдельных ее глав. Особую благодарность автор выражает рецензентам книги доц. Д. Грабаускасу и проф. Э. С. Парилису за конструктивную критику рукописи.

1. ОСНОВЫ ТЕОРИИ АТОМА.

ОДНОКОНФИГУРАЦИОННОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ

Волновая функция атома, содержащего N электронов, зависит от $4N$ пространственных и спиновых переменных и может быть точно определена путем решения уравнения Шредингера лишь при $N=1$. Для приближенного описания многоэлектронного атома наиболее широко используется одноконфигурационная модель, основанная на следующих предположениях:

1. В атоме существуют одноэлектронные состояния, которые описываются одноэлектронными волновыми функциями.

2. Поле в атоме является сферически симметричным (потенциал зависит лишь от радиальной переменной).

3. Одноэлектронные состояния электронов, имеющих те же квантовые числа nl (в нерелятивистском приближении) или nlj (в релятивистском приближении), описываются одинаковыми радиальными волновыми функциями.

Первое предположение позволяет построить волновую функцию атома в виде антисимметризованного произведения одноэлектронных волновых функций.

Вследствие сферической симметрии поля одноэлектронную волновую функцию можно разделить на орбитальную, спиновую и радиальную функции. В таком поле сохраняется момент количества движения электрона, поэтому его орбитальная волновая функция должна быть собственной функцией момента количества движения и его проекции на ось z , т. е. она имеет стандартный вид, определяемый только симметрией поля. Поскольку одноэлектронный нерелятивистский гамильтониан также коммутирует с оператором спина электрона, стандартной является и одноэлектронная спиновая функция. От электронной конфигурации и особенностей поля в атоме зависит лишь радиальная волновая функция. Кроме того, в сферически симметричном поле волновую функцию всего атома удобно строить так, чтобы она явилась собственной функцией результирующих моментов количества движения электронной системы, а операторы физических величин представлять в виде неприводимых тензорных операторов. Тогда при расчете средних значений этих величин можно применять эффективную математическую технику неприводимых тензорных операторов, основы которой были сформулированы в статьях [32, 33]. Эта техника излагается в начале главы и затем применяется для нахождения матричных элементов нерелятивистского и релятивистского гамильтонианов и операторов радиационных переходов. Разд. 1.5 посвящен методу Хартри—Фока для расчета радиальных волновых функций. В этой главе одноконфигурационное приближение рассматривается коротко, без подробных доказательств, ориентируясь в основном на его применения в других главах. Систематическое изложение этих методов читатель может найти в моногра-

фиях [34—49]. В главе почти не затрагиваются вопросы теории групп [40, 41] и лишь очень коротко описывается метод вторичного квантования [40, 49].

1.1. Момент количества движения и $3nj$ -коэффициенты

Основу теоретического описания многоэлектронного атома составляет понятие момента количества движения и его свойств [36, 42, 44].

Квантово-механическое определение момента количества движения получается из определения, используемого в классической механике,

$$\mathbf{l} = [\mathbf{r} \times \mathbf{p}] \quad (1)$$

путем замены радиус-вектора $\mathbf{r}$ и импульса $\mathbf{p}$ на соответствующие операторы. Из правил коммутации этих операторов следуют выражения для коммутаторов компонент момента количества движения j_i :

$$[j_x, j_y] = i\hbar j_z, [j_y, j_z] = i\hbar j_x, [j_z, j_x] = i\hbar j_y. \quad (2)$$

Здесь обозначение момента $\mathbf{l}$ заменено на $\mathbf{j}$, поскольку (2) выполняется не только для орбитального, но также для спинного ($\mathbf{s}$) и полного ($\mathbf{j} = \mathbf{l} + \mathbf{s}$) моментов количества движения. Таким образом, (2) является более общим определением этой величины, чем (1).

Квадрат момента количества движения коммутирует с любой из его компонент, поэтому j^2 и, например, j_z составляют набор коммутирующих операторов, имеющих одни и те же собственные функции $|jm\rangle$. Из условий коммутации (2) получаются уравнения

$$j^2 |jm\rangle = \hbar^2 j(j+1) |jm\rangle, \quad (3)$$

$$j_z |jm\rangle = \hbar m |jm\rangle. \quad (4)$$

Собственные значения j, m — оба целые или оба полуцелые числа и $-j \leq m \leq j$.

Из компонент j_x и j_y можно составить операторы $j_{\pm} = j_x \pm ij_y$, которые, действуя на собственную функцию $|jm\rangle$, преобразуют ее в другую функцию с проекцией, большей или меньшей на единицу:

$$j_{\pm} |jm\rangle = \hbar [j(j+1) - m(m \pm 1)]^{1/2} |jm \pm 1\rangle. \quad (5)$$

Собственными функциями квадрата орбитального момента l^2 и компоненты l_z являются сферические функции $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ [44].

Нерелятивистский одноэлектронный гамильтониан коммутирует с l^2 , l_z и s^2 , s_z , поэтому одноэлектронную волновую функцию (одноэлектронную орбиталь) можно представить в виде:

$$|lsm_l \mu\rangle = Y_{lm_l}(\theta, \varphi) \chi_{\mu}(\sigma) \frac{P_{nl}(r)}{r}. \quad (6)$$

Здесь $P_{nl}(r)$ — радиальная волновая функция, а $\chi_{\mu}(\sigma) = \delta(\mu, \sigma)$ — спиновая функция, где μ — проекция спина электрона на ось z в единицах $\hbar$; σ — спиновая переменная, принимающая два значения: $-1/2$ и $1/2$.

Момент количества движения тесно связан с группой вращений. Оператор поворота R , который при вращении системы координат преобразует волновую функцию атомного электрона ψ в новую волновую функцию

$$\psi' = R\psi, \quad (7)$$

выражается через оператор момента количества движения [50]. Поэтому функции $\psi \equiv |jm\rangle$ образуют базис неприводимого представления группы вращений и под действием оператора R преобразуются друг через друга:

$$R|jm\rangle = \sum_{m'} D_{m'm}^{(j)} |jm'\rangle, \quad (8)$$

где $D_{m'm}^{(j)}$ — матричный элемент оператора R .

Нерелятивистский гамильтониан системы электронов не коммутирует с одноэлектронными операторами l_i^2 , s_i^2 , l_{iz} , s_{iz} , но он коммутирует с операторами квадратов и z -проекций результирующих моментов количества движения

$$\mathbf{L} = \sum_i \mathbf{l}_i, \quad \mathbf{S} = \sum_i \mathbf{s}_i, \quad \mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}, \quad (9)$$

поэтому состояние многоэлектронного атома удобно описывать собственными функциями и собственными значениями наборов коммутирующих операторов $\mathbf{L}^2$, $\mathbf{S}^2$, L_z , S_z или $\mathbf{L}^2$, $\mathbf{S}^2$, $\mathbf{J}^2$, J_z .

Рассмотрим построение волновых функций результирующих моментов в случае векторного сложения двух коммутирующих моментов $\mathbf{j}_1 + \mathbf{j}_2 = \mathbf{j}$ (это могут быть моменты отдельных электронов или их групп либо орбитальный и спиновой моменты одного и того же электрона).

Легко убедиться, что $\mathbf{j}^2$ коммутирует с $\mathbf{j}_1^2$, $\mathbf{j}_2^2$ и j_z , но не коммутирует с j_{1z} и j_{2z} . Переход от базиса собственных функций операторов $\mathbf{j}_1^2, j_{1z}, \mathbf{j}_2^2, j_{2z}$ к базису собственных функций $\mathbf{j}^2, \mathbf{j}_1^2, \mathbf{j}_2^2, j_z$ осуществляется при помощи линейного унитарного преобразования:

$$|j_1 j_2 jm\rangle = \sum_{m_1 m_2} \begin{bmatrix} j_1 & j_2 & j \\ m_1 & m_2 & m \end{bmatrix} |j_1 m_1\rangle |j_2 m_2\rangle. \quad (10)$$

Величина в квадратных скобках — коэффициент Клебша—Гордана. Он имеет достаточно сложное выражение [42, 44], которое значительно упрощается при одном из параметров, равном 0, $1/2$ или 1 [39, 44]. Укажем основные свойства коэффициента Клебша—Гордана. Он определяется как вещественная величина. Сумма момента и его проекции, стоящих в одном столбце, а также всех

трех моментов должна быть целым числом. Кроме того, коэффициент не исчезает лишь при выполнении условий:

$$|j_1 - j_2| \leq j \leq j_1 + j_2, \quad (11)$$

$$m = m_1 + m_2. \quad (12)$$

Первое из них представляет собой триадное условие, кратко обозначаемое $\{j_1 \ j_2 \ j_3\}$: числа j_1, j_2, j_3 составляют триаду, если любое из них больше абсолютного значения разности двух других и меньше суммы двух других.

Из условия ортонормированности волновых функций следуют условия для коэффициентов Клебша—Гордана:

$$\sum_{m_1, m_2} \begin{bmatrix} j_1 & j_2 & j \\ m_1 & m_2 & m \end{bmatrix} \begin{bmatrix} j_1 & j_2 & j' \\ m_1 & m_2 & m' \end{bmatrix} = \delta(j, j') \delta(m, m') \{j_1 j_2 j\}, \quad (13)$$

$$\sum_{jm} \begin{bmatrix} j_1 & j_2 & j \\ m_1 & m_2 & m \end{bmatrix} \begin{bmatrix} j_1 & j_2 & j \\ m'_1 & m'_2 & m \end{bmatrix} = \delta(m_1, m'_1) \delta(m_2, m'_2). \quad (14)$$

Такой же коэффициент Клебша—Гордана осуществляет преобразование, обратное (10):

$$|j_1 j_2 m_1 m_2\rangle \equiv |j_1 m_1\rangle |j_2 m_2\rangle = \sum_{jm} \begin{bmatrix} j_1 & j_2 & j \\ m_1 & m_2 & m \end{bmatrix} |j_1 j_2 jm\rangle. \quad (15)$$

Вместо коэффициента Клебша—Гордана часто используется более симметричная величина — коэффициент Вигнера или $3j$ -коэффициент:

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} = (-1)^{-j_1+j_2+m_3} [j_3]^{-1/2} \begin{bmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & -m_3 \end{bmatrix}. \quad (16)$$

Здесь и далее используется обозначение $[j_1, j_2, \dots] = (2j_1+1) \times \times (2j_2+1) \dots$

Коэффициент Вигнера обладает следующими основными свойствами симметрии:

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} = (-1)^{j_1+j_2+j_3} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ -m_1 & -m_2 & -m_3 \end{pmatrix}, \quad (17)$$

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} = \varepsilon \begin{pmatrix} j_i & j_k & j_p \\ m_i & m_k & m_p \end{pmatrix}, \quad (18)$$

где $\varepsilon = 1$, если перестановка $\begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ i & k & p \end{pmatrix}$ четная и $(-1)^{j_1+j_2+j_3}$ — если она нечетная.

Коэффициент Вигнера с одним моментом, равным нулю, имеет простое выражение:

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & 0 \\ m_1 & m_2 & 0 \end{pmatrix} = \delta(j_1, j_2) \delta(m_1, -m_2) (-1)^{j_1-m_1} [j_1]^{-1/2}. \quad (19)$$

В частности, из (10), (16) и (18) следует, что в волновой функции важен порядок связывания моментов:

$$|j_2 j_1 j m\rangle = (-1)^{j_1 + j_2 - j} |j_1 j_2 j m\rangle. \quad (20)$$

В случае связывания трех и большего числа моментов собственные функции результирующего момента могут быть получены путем многократного применения (10), что эквивалентно использованию так называемых обобщенных коэффициентов Клебша—Гордана [36]. Функции, соответствующие различным схемам связывания моментов, уже отличаются не только фазовым множителем, как в (20), но и промежуточными моментами, а также иной зависимостью от различных моментов.

Преобразования между волновыми функциями, в которых одни и те же моменты различным образом связаны в одинаковый результирующий момент, осуществляются при помощи матриц преобразования (прилож. 3). Они выражаются через $3nj$ -коэффициенты, не зависящие от проекций величины, представляющие собой суммы произведений коэффициентов Клебша—Гордана.

Матрицы преобразования между волновыми функциями с различным порядком связывания трех моментов выражаются через $6j$ -коэффициент или коэффициент Рака. Он представляет собой сумму коэффициентов Вигнера:

$$\begin{aligned} \begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ l_1 & l_2 & l_3 \end{Bmatrix} &= \sum_{m_i n_i} (-1)^q \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & -m_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_1 & l_2 & l_3 \\ -m_1 & n_2 & n_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & j_3 \\ n_1 & -n_2 & m_3 \end{pmatrix} \times \\ &\times \begin{pmatrix} l_1 & j_2 & l_3 \\ -n_1 & -m_2 & -n_3 \end{pmatrix}, \\ \varphi &= j_1 - m_1 + j_2 - m_2 + j_3 - m_3 + l_1 - n_1 + l_2 - n_2 + l_3 - n_3. \end{aligned} \quad (21)$$

Следовательно, параметры $6j$ -коэффициента должны выполнять четыре триадных условия. Коэффициент обладает двадцатью четырьмя основными свойствами симметрии:

$$\begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ l_1 & l_2 & l_3 \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} j_a & j_b & j_c \\ l_a & l_b & l_c \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} j_a & l_b & l_c \\ l_a & j_b & j_c \end{Bmatrix} \quad (a, b, c = 1, 2, 3). \quad (22)$$

Часто используются формулы для $6j$ -коэффициента с одним параметром, равным нулю,

$$\begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ l_1 & l_2 & 0 \end{Bmatrix} = \delta(j_1, l_2) \delta(j_2, l_1) \{j_1 j_2 j_3\} (-1)^{j_1 + j_2 + j_3} [j_1, j_2]^{-1/2} \quad (23)$$

или единице при других параметрах, равных попарно:

$$\begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ j_2 & j_1 & 1 \end{Bmatrix} = (-1)^{j_1 + j_2 + j_3} \frac{2[j_3(j_3+1) - j_1(j_1+1) - j_2(j_2+1)]}{[2j_1(2j_1+1)(2j_1+2)2j_2(2j_2+1)(2j_2+2)]^{1/2}}. \quad (24)$$

Сумма произведений трех $6j$ -коэффициентов дает $3nj$ -коэффициент более высокого порядка — $9j$ -коэффициент:

$$\begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ l_1 & l_2 & l_3 \\ k_1 & k_2 & k_3 \end{Bmatrix} = \sum_x [x] (-1)^{2x} \begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ l_3 & k_3 & x \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} l_1 & l_2 & l_3 \\ j_2 & x & k_2 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} k_1 & k_2 & k_3 \\ x & j_1 & l_1 \end{Bmatrix}. \quad (25)$$

В нем можно переставить строки и столбцы (если перестановка нечетная, то появляется фазовый множитель), а также транспонировать параметры относительно обеих диагоналей:

$$\begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ l_1 & l_2 & l_3 \\ k_1 & k_2 & k_3 \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} j_1 & l_1 & k_1 \\ j_2 & l_2 & k_2 \\ j_3 & l_3 & k_3 \end{Bmatrix} = (-1)^\varphi \begin{Bmatrix} j_2 & j_1 & j_3 \\ l_2 & l_1 & l_3 \\ k_2 & k_1 & k_3 \end{Bmatrix} = (-1)^\varphi \begin{Bmatrix} l_1 & l_2 & l_3 \\ j_1 & j_2 & j_3 \\ k_1 & k_2 & k_3 \end{Bmatrix},$$

$$\varphi = \sum_{i=1}^3 (j_i + l_i + k_i). \quad (26)$$

Из последнего свойства следует условие исчезновения $9j$ -коэффициента с двумя равными строками или столбцами:

$$\begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ j_1 & j_2 & j_3 \\ k_1 & k_2 & k_3 \end{Bmatrix} = 0, \quad \text{если } k_1 + k_2 + k_3 \text{ нечетно.} \quad (27)$$

$9j$ -коэффициент с одним нулевым параметром равен:

$$\begin{aligned} \begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ l_1 & l_2 & l_3 \\ k_1 & k_2 & 0 \end{Bmatrix} &= \begin{Bmatrix} l_1 & l_2 & l_3 \\ k_1 & k_2 & 0 \\ j_1 & j_2 & j_3 \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} k_1 & k_2 & 0 \\ j_1 & j_2 & j_3 \\ l_1 & l_2 & l_3 \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} j_2 & j_3 & j_1 \\ l_2 & l_3 & l_1 \\ k_2 & 0 & k_1 \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} l_2 & l_3 & l_1 \\ k_2 & 0 & k_1 \\ j_2 & j_3 & j_1 \end{Bmatrix} = \\ &= \begin{Bmatrix} k_2 & 0 & k_1 \\ j_2 & j_3 & j_1 \\ l_2 & l_3 & l_1 \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} j_3 & j_1 & j_2 \\ l_3 & l_1 & l_2 \\ 0 & k_1 & k_2 \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} l_3 & l_1 & l_2 \\ 0 & k_1 & k_2 \\ j_3 & j_1 & j_2 \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} 0 & k_1 & k_2 \\ j_3 & j_1 & j_2 \\ l_3 & l_1 & l_2 \end{Bmatrix} = \\ &= \delta(k_1, k_2) \delta(j_3, l_3) (-1)^{k_1 + l_1 + j_1 + j_2} [j_3, k_1]^{-1/2} \begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ l_2 & l_1 & k_1 \end{Bmatrix}. \end{aligned} \quad (28)$$

$3nj$ -коэффициенты более высокого порядка появляются в выражениях для матриц преобразования и матричных элементов операторов значительно реже и могут быть выражены через суммы $6j$ - и $9j$ -коэффициентов [36].

Для построения и преобразования волновых функций связанных моментов и нахождения в их базисе матричных элементов удобно использовать графический метод [36, 42, 47], а также формулы суммирования $3nj$ -коэффициентов, важнейшие из которых приведены в приложении 2.

Вышеизложенный метод позволяет связывать моменты неэквивалентных электронов и открытых оболочек, но он недостаточен для построения волновой функции связанных моментов оболочки эквивалентных электронов, так как он не учитывает принципа Паули, запрещающего электронам находиться в одинаковых одноэлектронных состояниях.

1.2. Антисимметричные волновые функции многоэлектронной системы

Принцип Паули выполняется автоматически, если волновая функция электронов представляет собой детерминант из одноэлектронных волновых функций. Поэтому антисимметричную волновую функцию связанных моментов можно построить в виде линейной комбинации детерминантов, которая будет собственной функцией результирующих моментов количества движения.

Рассмотрим случай двух неэквивалентных электронов. Волновая функция несвязанных моментов равна

$$|n_1 l_1 m_1 \mu_1 \ n_2 l_2 m_2 \mu_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi(n_1 l_1 m_1 \mu_1 | x_1) & \psi(n_1 l_1 m_1 \mu_1 | x_2) \\ \psi(n_2 l_2 m_2 \mu_2 | x_1) & \psi(n_2 l_2 m_2 \mu_2 | x_2) \end{vmatrix}, \quad (29)$$

где x_i обозначает набор трех пространственных и спиновой координат; μ — проекция спина электрона, $\psi(nlm_\mu | x) \equiv |nlm_\mu\rangle$.

Раскрывая детерминант и связывая отдельно орбитальные и спиновые моменты электронов при помощи коэффициентов Клебша—Гордана, получаем антисимметричную волновую функцию в LS-связи:

$$|n_1 l_1 \ n_2 l_2 \ L M_L \ M_S\rangle^a = \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_{m_1 \mu_1 \ m_2 \mu_2} \begin{bmatrix} l_1 & l_2 & L \\ m_1 & m_2 & M_L \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1/2 & 1/2 & S \\ \mu_1 & \mu_2 & M_S \end{bmatrix} \times \\ \times \{ \psi(n_1 l_1 m_1 \mu_1 | x_1) \psi(n_2 l_2 m_2 \mu_2 | x_2) - \\ - \psi(n_2 l_2 m_2 \mu_2 | x_1) \psi(n_1 l_1 m_1 \mu_1 | x_2) \}. \quad (30)$$

Пользуясь выражением для функции связанных моментов (10) и свойством перестановки моментов (20), выражаем антисимметричную волновую функцию через неантисимметричные (в них координату x_1 имеет электрон, который указан первым):

$$|n_1 l_1 \ n_2 l_2 \ L M_L \ M_S\rangle^a = \frac{1}{\sqrt{2}} [|n_1 l_1 \ n_2 l_2 \ L M_L \ M_S\rangle + \\ + (-1)^{l_1+l_2-L-S} |n_2 l_2 \ n_1 l_1 \ L M_L \ M_S\rangle]. \quad (31)$$

Если связывать сначала орбитальный и спиновой моменты каждого электрона, а затем — полные моменты электронов в резуль-

тирующий J , то получим двухэлектронную волновую функцию в jj -связи:

$$|n_1 l_1 j_1 n_2 l_2 j_2 JM\rangle^a = \frac{1}{\sqrt{2}} [|n_1 l_1 j_1 n_2 l_2 j_2 JM\rangle - (-1)^{j_1+j_2-J} |n_2 l_2 j_2 n_1 l_1 j_1 JM\rangle]. \quad (32)$$

В дальнейшем, используя антисимметричные волновые функции, значок a будем опускать везде, где это ясно из контекста.

В случае двух эквивалентных электронов из (31), (32) следует, что волновая функция не исчезает, если $L+S$ или J соответственно равно четному числу ($2j=2l\pm 1$ является нечетным числом). Кроме того, для функции эквивалентных электронов необходимо заменить нормировочный множитель $2^{-1/2}$ на 2^{-1} .

Если тот же детерминантный метод применить для построения волновой функции многоэлектронной системы, то выражения получаются очень сложными и неудобными. Более эффективный метод основан на использовании генеалогических коэффициентов. Однако сначала коротко рассмотрим классификацию состояний открытой оболочки.

Связь между эквивалентными электронами обычно ближе к LS -связи, чем к jj -связи. Как видно из (30), для обозначения состояний двух электронов nl^2 достаточно квантовых чисел $LSM_L M_S$, но уже для трех d - или f -электронов необходимо вводить дополнительные квантовые числа. Точных квантовых чисел, которые были бы собственными значениями операторов, коммутирующих с гамильтонианом, к сожалению, не имеется. В случае d -оболочки оказывается достаточно ввести квантовое число v , равное наименьшему числу электронов в оболочке, при котором впервые появляется данный терм — пара квантовых чисел L и S . Для классификации состояний f -оболочки используются неприводимые представления непрерывных групп R_7 и G_2 [41, 40]. Эти группы, как и группа трехмерных вращений, описывают унитарные преобразования одноэлектронных орбитальных волновых функций:

$$|lm\rangle \rightarrow \sum_{m'} u_{m'm} |lm'\rangle, \quad (33)$$

а также построенных из них функций оболочки эквивалентных электронов. R_7 представляет собой группу вращений в $(2l+1)$ -мерном пространстве функций $|lm\rangle$ с фиксированным l , а G_2 — ее специальную подгруппу. Их неприводимые представления характеризуются соответственно наборами целочисленных параметров $W \equiv (w_1 w_2 w_3)$ и $U \equiv (u_1 u_2)$, для которых при $l=3$ справедливы неравенства:

$$2 \geq w_1 \geq w_2 \geq w_3 \geq 0, \quad 4 \geq u_1 \geq u_2 \geq 0, \quad 4 \geq u_1 + u_2. \quad (34)$$

Число возможных состояний оболочки l^N называется ее статвесом, он равен биномиальному коэффициенту

$$g(l^N) = \binom{4l+2}{N} = \frac{(4l+2)!}{(4l+2-N)! N!}. \quad (35)$$

Статвес быстро растет, когда N приближается к $2l+1$, а потом симметрично уменьшается для почти заполненной оболочки.

Согласно методу генеалогических коэффициентов, антисимметричная волновая функция l^N -электронов может быть построена рекуррентным способом из антисимметричных функций l^{N-1} -электрона, связанных (но не антисимметризованных) с волновой функцией одного l -электрона [33, 39]:

$$\begin{aligned} |l^{N-1} \bar{\gamma} \bar{L} \bar{S} l L M_L M_S\rangle = \\ = \sum_{M_{\bar{L}} M_{\bar{S}} m \mu} \begin{bmatrix} \bar{L} & l & L \\ M_{\bar{L}} & m & M_L \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \bar{S} & s & S \\ M_{\bar{S}} & \mu & M_S \end{bmatrix} |l^{N-1} \bar{\gamma} \bar{L} \bar{S} M_{\bar{L}} M_{\bar{S}}\rangle |lm\mu\rangle, \end{aligned} \quad (36)$$

где $\bar{\gamma}$ — набор квантовых чисел, которые вместе с указанными явно характеризуют состояние оболочки. Присоединяемый электрон в (36) имеет N -ю координату.

Чтобы из термов LS , полученных векторным сложением, исключить термы, запрещенные принципом Паули, для оболочки l^N составляются линейные комбинации функций (36):

$$|l^N \gamma LS M_L M_S\rangle = \sum_{\bar{\gamma} \bar{L} \bar{S}} (l^{N-1} \bar{\gamma} \bar{L} \bar{S} l \| l^N \gamma LS) |l^{N-1} \bar{\gamma} \bar{L} \bar{S} l L M_L M_S\rangle. \quad (37)$$

Коэффициенты этого разложения называются генеалогическими коэффициентами. Они удовлетворяют следующие условия ортогональности:

$$\sum_{\bar{\gamma} \bar{L} \bar{S}} (l^N \gamma LS \| l^{N-1} \bar{\gamma} \bar{L} \bar{S} l) (l^{N-1} \bar{\gamma} \bar{L} \bar{S} l \| l^N \gamma' LS) = \delta(\gamma, \gamma'), \quad (38)$$

$$\begin{aligned} \sum_{\gamma LS} [L, S] (l^{N-1} \bar{\gamma} \bar{L} \bar{S} l \| l^N \gamma LS) (l^N \gamma LS \| l^{N-1} \bar{\gamma}' \bar{L} \bar{S} l) = \\ = \delta(\bar{\gamma}, \bar{\gamma}') \frac{4l+3-N}{N} [\bar{L}, \bar{S}]. \end{aligned} \quad (39)$$

Их фаза может быть выбрана так, что они становятся вещественными, тогда выполняется равенство:

$$(l^N \gamma LS \| l^{N-1} \bar{\gamma} \bar{L} \bar{S} l) = (l^{N-1} \bar{\gamma} \bar{L} \bar{S} l \| l^N \gamma LS). \quad (40)$$

В простейших случаях

$$(l \| l^0 l) = 1, \quad (41)$$

$$(I^2 LS \| I) = \frac{1}{2} [1 + (-1)^{L+S}]. \quad (42)$$

Формула (42) следует непосредственно из (31).

Алгебраические выражения для генеалогических коэффициентов, особенно f^N -оболочки, имеют достаточно сложный вид [49]. Их таблицы приведены, например, в [51, 52].

Генеалогические коэффициенты для почти заполненной оболочки ($N > 2l+1$) выражаются через коэффициенты для частично заполненной оболочки ($N < 2l+1$) [53]:

$$(I^{4l+2-N} \gamma LS \| I^{4l+1-N} \bar{\gamma} \bar{L} \bar{S} I) = (-1)^{L-S+\bar{L}+\bar{S}+l+s+\frac{v-\bar{v}-1}{2}} \times \\ \times \left[\frac{(N+1)(2\bar{L}+1)(2\bar{S}+1)}{(4l+2-N)(2L+1)(2S+1)} \right]^{1/2} (I^{N+1} \bar{\gamma} \bar{L} \bar{S} \| I^N \gamma LS I). \quad (43)$$

Используемый в (43) фазовый множитель является полностью согласованным для генеалогических коэффициентов и волновых функций [53] и не приводит к неоднозначностям, которые возможны при иных, предлагавшихся в [33, 43], множителях.

В частных случаях с учетом (41), (42) получаем:

$$(I^{4l+2} 1S \| I^{4l+1} I) = 1, \quad (44)$$

$$(I^{4l+1} \| I^{4l} 0LSI) = (-1)^{\frac{v}{2}} \frac{1}{2} [1 + (-1)^{L+S}] \left[\frac{(2L+1)(2S+1)}{(2l+1)(4l+1)} \right]^{1/2}. \quad (45)$$

Применяются также более общие генеалогические коэффициенты, позволяющие присоединять к антисимметричной волновой функции несколько электронов, чаще всего два электрона [33, 43]. Они выражаются через обычные генеалогические коэффициенты:

$$(I^N \gamma LS \| I^{N-2} \gamma' L' S' I^2 L'' S'') = \sum_{\bar{\gamma} \bar{L} \bar{S}} (-1)^{L+S+L'+S'+1} [\bar{L}, \bar{S}, L'', S'']^{1/2} \times \\ \times \left\{ \begin{matrix} l & l & L'' \\ L & L' & \bar{L} \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} s & s & S'' \\ S & S' & \bar{S} \end{matrix} \right\} (I^N \gamma LS \| I^{N-1} \bar{\gamma} \bar{L} \bar{S} I) \times \\ \times (I^{N-1} \bar{\gamma} \bar{L} \bar{S} \| I^{N-2} \gamma' L' S' I). \quad (46)$$

Если в конфигурации имеется несколько открытых оболочек, то волновая функция атома конструируется из антисимметричных функций отдельных оболочек путем связывания их моментов. Антисимметризация между электронами отдельных оболочек при расчете матричных элементов физических операторов важна лишь в следующих случаях [39]:

а) в диагональном относительно конфигураций матричном элементе оператора двухэлектронного типа, если оператор действует на электроны различных оболочек (она обеспечивается использо-

ванием двухэлектронного матричного элемента относительно антисимметричных волновых функций);

б) в недиагональном относительно конфигураций матричном элементе (разд. 2.2).

1.3. Неприводимые тензорные операторы и их матричные элементы

Матричные элементы операторов атомных величин приобретают наиболее простой вид, если операторы используются в форме неприводимых тензоров, которые при вращении системы координат трансформируются таким же образом, как и сферические функции — собственные функции момента количества движения.

Как известно, преобразованию функции $\psi \rightarrow R\psi$ соответствует преобразование оператора $T \rightarrow RTR^{-1}$. Таким образом, неприводимый тензорный оператор — это набор $(2k+1)$ величин $T_q^{(k)}$ ($q = -k, -k+1, \dots, k$), которые при вращении системы координат преобразуются по неприводимым представлениям группы вращений

$$RT_q^{(k)}R^{-1} = \sum_{q'} D_{q'q}^{(k)} T_{q'}^{(k)}, \quad (47)$$

где k — ранг оператора, а q — проекция ранга. Остальные обозначения те же, что и в выражении (8).

Так как оператор вращения R выражается через момент количества движения, то можно дать другое, эквивалентное (47), определение неприводимого тензорного оператора при помощи правил коммутации с компонентами момента [34]:

$$[J_z, T_q^{(k)}] = \hbar q T_q^{(k)}, \quad (48)$$

$$[J_{\pm}, T_q^{(k)}] = \hbar [k(k+1) - q(q \pm 1)]^{1/2} T_{q \pm 1}^{(k)}. \quad (49)$$

Сравнивая (48), (49) с аналогичными уравнениями для собственной функции $|jm\rangle$ (4), (5), отмечаем, что вместо оператора $j_z(j_{\pm})$, действующего на функцию, здесь используется коммутатор $j_z(j_{\pm})$ с оператором.

Легко убедиться, что линейные комбинации компонент момента количества движения

$$j_0^{(1)} = j_z, \quad j_{\pm 1}^{(1)} = \mp \frac{1}{\sqrt{2}} (j_x \pm ij_y) \quad (50)$$

удовлетворяют правилам коммутации (48), (49) и, следовательно, составляют неприводимый тензорный оператор первого ранга.

Уравнениями (47) или (48), (49) операторы $T_q^{(k)}$ определяются с точностью до фазового множителя. Он должен подбираться согласованно для всех используемых операторов и волновых функ-

ций; это означает выбор некоторой системы фаз. В ряде монографий [34, 42, 43, 49] используется стандартная система фаз, в которой для эрмитового оператора выполняется соотношение:

$$T_q^{(k)\dagger} = (-1)^{k-q} T_{-q}^{(k)}. \quad (51)$$

Более широко распространена [39, 36, 45—47] псевдостандартная система фаз, в которой (51) заменяется на:

$$T_q^{(k)\dagger} = (-1)^q T_{-q}^{(k)}. \quad (52)$$

Она более удобна тем, что в ней матричные элементы орбитального и спинного моментов количества движения и некоторых других операторов являются вещественными величинами. В настоящей книге везде используется псевдостандартная система фаз.

Одно из преимуществ применения операторов в форме неприводимых тензоров состоит в том, что для них выполняется теорема Вигнера—Эккарта, позволяющая выделить в матричном элементе часть, зависящую от проекций моментов, в виде коэффициента Вигнера:

$$\langle \gamma j m | T_q^{(k)} | \gamma' j' m' \rangle = (-1)^{j-m} \begin{pmatrix} j & k & j' \\ -m & q & m' \end{pmatrix} \langle \gamma j || T^{(k)} || \gamma' j' \rangle. \quad (53)$$

Величина $\langle || \rangle$, не зависящая от проекций, называется субматричным или редуцированным матричным элементом. При $k=0$ с учетом (19) получаем:

$$\langle \gamma j m | T^{(0)} | \gamma' j' m' \rangle = \delta(j, j') \delta(m, m') [j]^{-1/2} \langle \gamma j || T^{(0)} || \gamma' j' \rangle, \quad (54)$$

т. е. матричный элемент скалярного оператора диагонален относительно результирующего момента и не зависит от его проекции.

Исходя из определения эрмитового оператора, соответствующего физической величине

$$\langle \gamma j m | T_q^{(k)\dagger} | \gamma' j' m' \rangle = \langle \gamma' j' m' | T_q^{(k)} | \gamma j m \rangle^*, \quad (55)$$

используя для левой части соотношение (52) и применяя к обеим сторонам (55) теорему Вигнера—Эккарта, получаем правило транспонирования субматричного элемента эрмитового оператора:

$$\langle \gamma j || T^{(k)} || \gamma' j' \rangle = (-1)^{j-j'} \langle \gamma' j' || T^{(k)} || \gamma j \rangle^*. \quad (56)$$

Обычно субматричный элемент является вещественной величиной и знак комплексного сопряжения можно опустить.

Для субматричных элементов орбитального и спинного моментов электрона на основе формул (4), (50) и алгебраических выражений для коэффициента Вигнера находим:

$$\langle l || l^{(1)} || l' \rangle = \delta(l, l') \hbar [l(l+1)(2l+1)]^{1/2}, \quad (57)$$

$$\langle s || s^{(1)} || s \rangle = \hbar \sqrt{\frac{3}{2}}. \quad (58)$$

Неприводимые тензоры, как и моменты количества движения, связываются при помощи коэффициентов Клебша—Гордана:

$$[T^{(k_1)} \times W^{(k_2)}]_q^{(k)} = \sum_{q_1, q_2} \begin{bmatrix} k_1 & k_2 & k \\ q_1 & q_2 & q \end{bmatrix} T_{q_1}^{(k_1)} W_{q_2}^{(k_2)}. \quad (59)$$

Субматричный элемент тензорного произведения операторов выражается через субматричные элементы отдельных операторов:

$$\begin{aligned} \langle \gamma j \| [T^{(k_1)} \times W^{(k_2)}]^{(k)} \| \gamma' j' \rangle &= (-1)^{j+j'+k} [k]^{\frac{1}{2}} \times \\ &\times \sum_{\gamma'' j''} \langle \gamma j \| T^{(k_1)} \| \gamma'' j'' \rangle \langle \gamma'' j'' \| W^{(k_2)} \| \gamma' j' \rangle \begin{Bmatrix} k_1 & k_2 & k \\ j' & j & j'' \end{Bmatrix}. \end{aligned} \quad (60)$$

Если результирующий ранг $k=0$, то тензорное произведение тензоров превращается в скалярное, которое определяется следующим образом:

$$(T^{(k)} \cdot W^{(k)}) = \sum_q (-1)^q T_q^{(k)} W_{-q}^{(k)} = (-1)^k [k]^{1/2} [T^{(k)} \times W^{(k)}]_0^{(0)}. \quad (61)$$

Тогда (60) упрощается:

$$\begin{aligned} \langle \gamma j \| (T^{(k)} \cdot W^{(k)}) \| \gamma' j' \rangle &= \delta(j, j') [j]^{-1/2} \times \\ &\times \sum_{\gamma'' j''} (-1)^{j-j''} \langle \gamma j \| T^{(k)} \| \gamma'' j'' \rangle \langle \gamma'' j'' \| W^{(k)} \| \gamma' j' \rangle. \end{aligned} \quad (62)$$

Если операторы $T^{(k)}$ и $W^{(k)}$ действуют в разных подпространствах (орбитальном и спиновом) или на различные подсистемы (неэквивалентные электроны, оболочки или группы оболочек), то субматричные элементы их тензорного и скалярного произведений факторизуются:

$$\begin{aligned} \langle \gamma_1 j_1 \gamma_2 j_2 j \| [T^{(k_1)} \times W^{(k_2)}]^{(k)} \| \gamma'_1 j'_1 \gamma'_2 j'_2 j' \rangle &= \\ = [k, j, j']^{1/2} \begin{Bmatrix} j_1 & j'_1 & k_1 \\ j_2 & j'_2 & k_2 \\ j & j' & k \end{Bmatrix} \langle \gamma_1 j_1 \| T^{(k_1)} \| \gamma'_1 j'_1 \rangle \langle \gamma_2 j_2 \| W^{(k_2)} \| \gamma'_2 j'_2 \rangle, \end{aligned} \quad (63)$$

$$\begin{aligned} \langle \gamma_1 j_1 \gamma_2 j_2 j \| (T^{(k)} \cdot W^{(k)}) \| \gamma'_1 j'_1 \gamma'_2 j'_2 j' \rangle &= \\ = \delta(j, j') (-1)^{j_1+j_2+j} [j]^{1/2} \begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j \\ j'_2 & j'_1 & k \end{Bmatrix} \times \\ \times \langle \gamma_1 j_1 \| T^{(k)} \| \gamma'_1 j'_1 \rangle \langle \gamma_2 j_2 \| W^{(k)} \| \gamma'_2 j'_2 \rangle. \end{aligned} \quad (64)$$

В частном случае, когда $k_2=0$ и оператор действует только в пространстве функций $|\gamma_1 j_1 m_1\rangle$, из (63) получается:

$$\begin{aligned} \langle \gamma_1 j_1 \gamma_2 j_2 j \| T^{(k)} \| \gamma'_1 j'_1 \gamma'_2 j'_2 j' \rangle &= \delta(\gamma_2, \gamma'_2) \delta(j_2, j'_2) \times \\ \times (-1)^{j_1+j_2+j'+k} [j, j']^{1/2} \begin{Bmatrix} j_1 & j & j_2 \\ j' & j'_1 & k \end{Bmatrix} \langle \gamma_1 j_1 \| T^{(k)} \| \gamma'_1 j'_1 \rangle. \end{aligned} \quad (65)$$

Аналогично для оператора, действующего только на $|\gamma_2 j_2 m_2\rangle$, имеем

$$\langle \gamma_1 j_1 \gamma_2 j_2 j \| T^{(k)} \| \gamma'_1 j'_1 \gamma'_2 j'_2 j' \rangle = \delta(\gamma_1, \gamma'_1) \delta(j_1, j'_1) \times \\ \times (-1)^{j_1 + j'_1 + j + k} [j, j']^{1/2} \begin{Bmatrix} j_2 & j & j_1 \\ j' & j'_2 & k \end{Bmatrix} \langle \gamma_2 j_2 \| T^{(k)} \| \gamma'_2 j'_2 \rangle. \quad (66)$$

Любой из операторов в (59)—(66) может иметь внутреннюю структуру, которая раскрывается повторным применением этих формул.

Выражение для субматричного элемента тензорного оператора в основном определяется рангами оператора и лишь через одно- или двухэлектронные матричные элементы — его конкретным видом. По этой причине удобно ввести стандартный единичный оператор, одноэлектронный субматричный элемент которого равен единице:

$$\langle l \| u^{(k)} \| l' \rangle = \delta(l, l') \{ l \ k \ l' \}. \quad (67)$$

Из операторов $u_{qi}^{(k)}$, действующих на координаты различных электронов l^N -оболочки, составляется оператор $U^{(k)}$ (проекции рангов в последующих формулах этого раздела будем опускать):

$$U^{(k)} = \sum_{i=1}^N u_i^{(k)}, \quad (68)$$

где i — номер координат электрона.

Можно ввести более общий оператор — двойной тензор $V^{(kk')}$, действующий не только на орбитальные, но и на спиновые функции:

$$V^{(kk')} = \sum_{i=1}^N v_i^{(kk')}, \quad (69)$$

$$\langle l s \| v^{(kk')} \| l' s \rangle = \delta(l, l') \{ l \ k \ l' \} \{ s \ k' \ s \}, \quad (70)$$

$$V^{(k0)} = \frac{1}{\sqrt{2}} U^{(k)}. \quad (71)$$

Триадное условие $\{s \ k' \ s\}$ ограничивает спиновой ранг k' значениями 0 и 1.

В качестве примера применения техники неприводимых операторов получим выражение для однооболочечного субматричного элемента оператора $V^{(k1)}$. Поскольку электроны являются эквивалентными, все члены оператора вносят одинаковый вклад в матричный элемент:

$$\langle l^N \gamma LSM_L M_S | V^{(kk')} | l^N \gamma' L' S' M_L' M_S' \rangle = \\ = N \langle l^N \gamma LSM_L M_S | v_N^{(kk')} | l^N \gamma' L' S' M_L' M_S' \rangle, \quad (72)$$

где N — число электронов в оболочке; v_N — одноэлектронный оператор, действующий на N -й набор координат. При помощи генеалогических коэффициентов отщепляем в бра- и кет-волновых функциях по одному электрону (ему приписываем координаты x_N):

$$\begin{aligned} \langle I^N \gamma L S M_L M_S | V^{(kk')} | I^N \gamma' L' S' M_L' M_S' \rangle &= N \sum_{\bar{\gamma} \bar{L} \bar{S} \bar{\gamma}' \bar{L}' \bar{S}'} (I^N \gamma L S \| I^{N-1} \bar{\gamma} \bar{L} \bar{S} I) \times \\ &\times (I^{N-1} \bar{\gamma}' \bar{L}' \bar{S}' I \| I^N \gamma' L' S') \times \\ &\times (I^{N-1} \bar{\gamma} \bar{L} \bar{S} I \| L S M_L M_S | v_N^{(kk')} | I^{N-1} \bar{\gamma}' \bar{L}' \bar{S}' I L' S' M_L' M_S'). \end{aligned} \quad (73)$$

Переходя в обеих частях равенства при помощи теоремы Вигнера—Эккарта от матричных элементов к субматричным, применяя к субматричному элементу оператора $v_N^{(kk')}$, действующего лишь на волновую функцию отделенного электрона, формулу (66) и конкретизируя k' , окончательно получаем:

$$\begin{aligned} \langle I^N \gamma L S \| V^{(k1)} \| I^N \gamma' L' S' \rangle &= N [L, L', S, S']^{1/2} \sum_{\bar{\gamma} \bar{L} \bar{S}} (-1)^{\bar{L} + \bar{S} + L + S} \times \\ &\times (-1)^{l-1/2+k} (I^N \gamma L S \| I^{N-1} \bar{\gamma} \bar{L} \bar{S} I) (I^{N-1} \bar{\gamma} \bar{L} \bar{S} I \| I^N \gamma' L' S') \times \\ &\times \begin{Bmatrix} l & l & k \\ L & L' & \bar{L} \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} 1/2 & 1/2 & 1 \\ S & S' & \bar{S} \end{Bmatrix}, \end{aligned} \quad (74)$$

$$\begin{aligned} \langle I^N \gamma L S \| U^{(k)} \| I^N \gamma' L' S' \rangle &= \sqrt{2} \langle I^N \gamma L S \| V^{(k0)} \| I^N \gamma' L' S' \rangle = \\ &= \delta(S, S') N [L, L', S]^{1/2} \sum_{\bar{\gamma} \bar{L} \bar{S}} (-1)^{\bar{L} + l + L + k} (I^N \gamma L S \| I^{N-1} \bar{\gamma} \bar{L} \bar{S} I) \times \\ &\times (I^{N-1} \bar{\gamma} \bar{L} \bar{S} I \| I^N \gamma' L' S') \begin{Bmatrix} l & l & k \\ L & L' & \bar{L} \end{Bmatrix}. \end{aligned} \quad (75)$$

В частных случаях выражения (74), (75) упрощаются:

$$\langle I^N \gamma L S \| U^{(0)} \| I^N \gamma' L' S' \rangle = \delta(\gamma L S, \gamma' L' S') N [L, S]^{1/2} [I]^{-1/2}, \quad (76)$$

$$\begin{aligned} \langle I^N \gamma L S \| V^{(01)} \| I^N \gamma' L' S' \rangle &= \\ &= \delta(\gamma L S, \gamma' L' S') \left[\frac{2(2L+1)(2S+1)S(S+1)}{3(2l+1)} \right]^{1/2}, \end{aligned} \quad (77)$$

$$\begin{aligned} \langle I^N \gamma L S \| U^{(1)} \| I^N \gamma' L' S' \rangle &= \\ &= \delta(\gamma L S, \gamma' L' S') \left[\frac{L(L+1)(2L+1)(2S+1)}{l(l+1)(2l+1)} \right]^{1/2}. \end{aligned} \quad (78)$$

Аналогично соотношению между генеалогическими коэффициентами для частично и почти заполненных оболочек (43) и согласованно с ним получается равенство:

$$\langle l^{4l+2-N} \gamma \nu LS \| V^{(kk')} \| l^{4l+2-N} \gamma' \nu' L' S' \rangle = (-1)^{k+k'+1+\frac{\nu-\nu'}{2}} \times \\ \times \langle l^N \gamma \nu LS \| V^{(kk')} \| l^N \gamma' \nu' L' S' \rangle, \quad k+k' \neq 0. \quad (79)$$

При $k+k'=0$ (79) теряет силу, поэтому для всех N необходимо применять (76), (71).

Таблицы субматричных элементов операторов $U^{(k)}$ и $V^{(11)}$ для p^N -, d^N - и f^N -оболочек ($N \leq 2l+1$) приведены в [51], а операторов $U^{(k)}$ и $V^{(k1)}$ для p^N , d^N ($N \leq 2l+1$) и f^2 , f^3 , f^4 — в [52] (их определения несколько отличаются от используемых в данной работе).

В теории атома важную роль играют специальные операторы рождения и уничтожения электрона [40, 49]. Оператор рождения электрона $a_{\nu}^{\dagger}$, действуя на волновую функцию несвязанных моментов $N-1$ электрона, в которой отсутствует состояние ν ($\nu \equiv nlm\mu$), преобразует ее в волновую функцию N электронов с занятым состоянием ν . Оператор уничтожения электрона a_{ν} , наоборот, исключает из волновой функции состояние ν . Таким образом, собственную функцию N -электронного атома можно получить действуя N операторами рождения электронов на вакуумное состояние $|0\rangle$:

$$a_{\nu}^{\dagger} a_{\nu}^{\dagger} \dots a_{\eta}^{\dagger} |0\rangle. \quad (80)$$

Операторы $a^{\dagger}$ и a подчиняются следующим правилам антикоммутации:

$$a_{\eta}^{\dagger} a_{\eta}^{\dagger} + a_{\eta}^{\dagger} a_{\eta}^{\dagger} = 0, \quad a_{\nu} a_{\eta} + a_{\eta} a_{\nu} = 0, \\ a_{\nu} a_{\eta}^{\dagger} + a_{\eta}^{\dagger} a_{\nu} = \delta(\nu, \eta). \quad (81)$$

Операторы атомных величин выражаются через $a^{\dagger}$ и a [40, 49]. Например, наиболее широко используемые операторы одно- и двухэлектронного типов

$$F = \sum_i f_i, \quad G = \sum_{i < j} g_{ij} \quad (82)$$

представляются в виде:

$$F = \sum_{\nu \eta} a_{\nu}^{\dagger} \langle \nu | f | \eta \rangle a_{\eta}, \quad (83)$$

$$G = \frac{1}{2} \sum_{\nu \xi \zeta \eta} a_{\nu}^{\dagger} a_{\xi}^{\dagger} \langle \nu \xi | g_{12} | \zeta \eta \rangle a_{\eta} a_{\zeta}. \quad (84)$$

Двухэлектронный матричный элемент в правой части (84) определен относительно неантисимметричных волновых функций, так как выполнение принципа Паули удовлетворяется автоматически

правилами антикоммутации (81). Суммирование в (83), (84) проводится по всем возможным одноэлектронным состояниям.

Использование операторов $a^\dagger$ и a для построения волновых функций и выражения физических операторов соответствует переходу в представление вторичного квантования [40, 49].

Рассмотрение коммутации операторов $a^\dagger$ и a с орбитальными и спиновыми моментами количества движения показывает [40], что наборы $a_{\nu}^\dagger$ и $\tilde{a}_\nu = (-1)^{l+s-m-\mu} a_{\bar{\nu}}^\dagger$ ($\nu \equiv nlm\mu$, $\bar{\nu} \equiv nl-m-\mu$) с фиксированными квантовыми числами ls и всеми возможными их проекциями представляют собой неприводимые тензорные операторы ранга l в орбитальном пространстве и s — в спиновом пространстве. Это позволяет связывать $a^\dagger$ и $\tilde{a}$ в операторы различного ранга, а также воздействовать ими на функции связанных моментов. В частности, генеалогический коэффициент оказывается пропорциональным субматричному элементу операторов $a^\dagger$ или $\tilde{a}$ [40]:

$$\begin{aligned} (I^N \gamma LS \| I^{N-1} \bar{\gamma} \bar{L} \bar{S} \|) &= (-1)^N N^{-1/2} [L, S]^{-1/2} \langle I^N \gamma LS \| a^\dagger \| I^{N-1} \bar{\gamma} \bar{L} \bar{S} \rangle = \\ &= (-1)^{N+L+S+l+\frac{1}{2}+\bar{L}-\bar{S}} N^{-1/2} [L, S]^{-1/2} \langle I^{N-1} \bar{\gamma} \bar{L} \bar{S} \| \tilde{a} \| I^N \gamma LS \rangle. \end{aligned} \quad (85)$$

Согласно (83), (53) и (70), единичный тензор $v^{(kk')}$ с точностью до простого множителя равен векторному произведению операторов рождения и уничтожения электрона [40]

$$v^{(kk')} \sim [a^{(ls)\dagger} \times \tilde{a}^{(ls)}]^{(kk')}. \quad (86)$$

Из $a^\dagger$ и $\tilde{a}$ можно образовать так называемый оператор квазиспина [40, 49], компоненты которого

$$\begin{aligned} Q_+ &= \frac{1}{2} [l, s]^{1/2} [a^{(ls)\dagger} \times a^{(ls)\dagger}]^{(00)}, \quad Q_- = -\frac{1}{2} [l, s]^{1/2} [\tilde{a}^{(ls)} \times \tilde{a}^{(ls)}]^{(00)}, \\ Q_z &= -\frac{1}{4} [l, s]^{1/2} \{ [a^{(ls)\dagger} \times \tilde{a}^{(ls)}]^{(00)} + [\tilde{a}^{(ls)} \times a^{(ls)\dagger}]^{(00)} \} \end{aligned} \quad (87)$$

коммутируют так же, как компоненты спинового момента количества движения. Собственные значения квазиспина и его проекции равны:

$$Q = \frac{1}{2} (2l+1-\nu), \quad M_Q = -\frac{1}{2} (2l+1-N), \quad (88)$$

т. е. они однозначно связаны с квантовым числом ν и числом электронов N .

Рассмотрение коммутации операторов $a^\dagger$, $\tilde{a}$ с квазиспином показывает, что $a^\dagger$, $\tilde{a}$ ведут себя как компоненты тензорного оператора с рангом $q=1/2$:

$$a_{m\mu}^{(ls)\dagger} \equiv a_{1/2m\mu}^{(q)ls}, \quad \tilde{a}_{m\mu}^{(ls)} = (-1)^{l+s-m-\mu} a_{-m-\mu}^{(ls)} \equiv a_{-1/2m\mu}^{(q)ls} \quad (89)$$

и из них можно образовать тройные единичные тензоры

$$v^{(k_1 k_2 k_3)} \sim [a^{(q)ls} \times a^{(q)ls}]^{(k_1 k_2 k_3)}, \quad (90)$$

где k_1 — ранг оператора в дополнительном квазиспиновом пространстве. Поскольку как физические операторы, так и волновые функции могут быть построены при помощи операторов a^* , a , то в квазиспиновом пространстве также можно применять технику неприводимых тензоров. В частности, применение в этом пространстве теоремы Вигнера—Эккарта позволяет выразить зависимость матричного элемента или генеалогического коэффициента от числа электронов (проекции квазиспина) в виде коэффициента Вигнера.

Представление вторичного квантования удобно для получения соотношений между матричными элементами, выполнения сумм по ним, рассмотрения корреляционных эффектов [40, 49].

1.4. Взаимодействия в нерелятивистском атоме

В нерелятивистском приближении гамильтониан многоэлектронного атома имеет вид:

$$H = H^k + H^p + H^e, \quad (91)$$

$$H^k = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2, \quad H^p = -\sum_i \frac{Ze^2}{r_i}, \quad (92)$$

$$H^e = \sum_{i < j} h_{ij}^e = \sum_{i < j} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|). \quad (93)$$

Здесь H^k и H^p — соответственно операторы кинетической энергии электронов и их потенциальной энергии в поле ядра; H^e — оператор электростатического взаимодействия между электронами; m — масса электрона; индексы суммирования пробегают координаты всех электронов или всех пар электронов.

Операторы H^k и H^p — скаляры, поэтому их матричные элементы диагональны и не зависят от многоэлектронных квантовых чисел. Собственное значение H^k положительное, а H^p — отрицательное и, согласно теореме вириала, абсолютная величина E^p в два раза больше, чем E^k . Суммарный матричный элемент равен:

$$\langle K \gamma J M | (H^k + H^p) | K \gamma' J M \rangle = \delta(\gamma, \gamma') \sum_{nl} N_{nl} I(nl), \quad (94)$$

где

$$I(nl) = -\frac{1}{2} \int_0^\infty P_{nl}(r) \left[\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2Z}{r} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] P_{nl}(r) dr. \quad (95)^{*1}$$

В (94) N_{nl} — число электронов в nl -оболочке, K — конфигурация, а суммирование проводится по всем оболочкам этой конфигурации.

¹ Значок * у номера формулы здесь и далее означает, что она приводится в атомной системе единиц.

Интеграл $I(nl)$ относительно водородоподобных радиальных функций пропорционален Z^2 [54]; с учетом экранировки оболочки другими электронами Z следует заменить на эффективный заряд Z^* . Итак, кинетическая и потенциальная энергии электронов возрастают квадратично при увеличении эффективного заряда ядра.

Оператор электростатического взаимодействия между i -м и j -м электронами h_{ij}^e при использовании разложения r_{ij}^{-1} по сферическим функциям представляется в форме неприводимых тензоров:

$$h_{ij}^e = e^2 \sum_k \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} (C_i^{(k)} \cdot C_j^{(k)}), \quad (96)$$

где $r_{<}$ и $r_{>}$ — соответственно меньший и больший из модулей векторов $\mathbf{r}_i$ и $\mathbf{r}_j$;

$$C_q^{(k)}(\theta, \varphi) = \left[-\frac{4\pi}{2k+1} \right]^{1/2} Y_{kq}(\theta, \varphi). \quad (97)$$

Вклад электростатического отталкивания электронов в энергию атома является положительным, хотя отдельные члены в матричном элементе могут быть и отрицательными. Применяя к H^e формулу (54) и выражая зависимость матричного элемента от S, J при помощи (65) (H^e не действует на спинные переменные), получаем:

$$\begin{aligned} &\langle \gamma L S J M | H^e | \gamma' L' S' J' M' \rangle = \\ &= \delta(J, J') \delta(M, M') \delta(L, L') \delta(S, S') [L, S]^{-1/2} \langle \gamma L S || H^e || \gamma' L S \rangle. \end{aligned} \quad (98)$$

Матричные элементы оператора электростатического взаимодействия не зависят от квантовых чисел JM (или M_L, M_S) и диагональны относительно результирующих L, S .

Одноэлектронный субматричный элемент оператора $C^{(k)}$ выражается через коэффициент Вигнера с нулевыми проекциями:

$$\begin{aligned} \langle l || C^{(k)} || l' \rangle &= (-1)^l [l, l']^{1/2} \begin{pmatrix} l & k & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = \\ &= (-1)^{l+g} [l, l']^{1/2} \frac{g!}{(g-l)! (g-k)! (g-l')!} \left[\frac{(2g-2l)! (2g-2k)! (2g-2l')!}{(2g+1)!} \right]^{1/2}. \end{aligned} \quad (99)$$

Субматричный элемент не исчезает, если $2g = l + k + l'$ — четное число. Правило транспонирования этой величины следующее:

$$\langle l || C^{(k)} || l' \rangle = (-1)^{l+l'} \langle l' || C^{(k)} || l \rangle. \quad (100)$$

Значения субматричных элементов оператора $C^{(k)}$ для $l, l' \leq 4$ приведены в таблице. В простейших случаях они равны:

$$\langle l || C^{(k)} || 0 \rangle = \delta(l, k), \quad \langle l || C^{(0)} || l' \rangle = \delta(l, l') [l]^{1/2}, \quad (101)$$

$$\langle l || C^{(1)} || l' \rangle = (-1)^{l+g} \sqrt{l_{>}} \{ l \ 1 \ l' \}, \quad l_{>} = \max(l, l'). \quad (102)$$

Двухэлектронный матричный элемент оператора h^e относительно волновых функций (31) состоит из двух членов прямого типа и двух — обменного (в одной функции квантовые числа электронов

Одноэлектронные субматричные элементы оператора сферической функции $C^{(k)}$

$l k l'$	$\langle l \ C^{(k)} \ l' \rangle$	$l k l'$	$\langle l \ C^{(k)} \ l' \rangle$
0 k k	$(-1)^k$	2 4 4	$-2 \cdot 5 / \sqrt{7 \cdot 11}$
1 0 1	$\sqrt{3}$	2 6 4	$3 \cdot 5 / \sqrt{11 \cdot 13}$
1 2 1	$-\sqrt{2 \cdot 3} / \sqrt{5}$	3 0 3	$\sqrt{7}$
1 1 2	$-\sqrt{2}$	3 2 3	$-2 \sqrt{7} / \sqrt{3 \cdot 5}$
1 3 2	$3 / \sqrt{7}$	3 4 3	$\sqrt{2 \cdot 7} / \sqrt{11}$
1 2 3	$3 / \sqrt{5}$	3 6 3	$-2 \cdot 5 \sqrt{7} / \sqrt{3 \cdot 11 \cdot 13}$
1 4 3	$-2 / \sqrt{3}$	3 1 4	-2
1 3 4	$-2 \sqrt{3} / \sqrt{7}$	3 3 4	$3 \sqrt{2} / \sqrt{11}$
1 5 4	$\sqrt{3 \cdot 5} / \sqrt{11}$	3 5 4	$-2 \cdot 3 \sqrt{5} / \sqrt{11 \cdot 13}$
2 0 2	$\sqrt{5}$	3 7 4	$7 \sqrt{5} / \sqrt{11 \cdot 13}$
2 2 2	$-\sqrt{2 \cdot 5} / \sqrt{7}$	4 0 4	3
2 4 2	$\sqrt{2 \cdot 5} / \sqrt{7}$	4 2 4	$-2 \cdot 3 \sqrt{5} / \sqrt{7 \cdot 11}$
2 1 3	$-\sqrt{3}$	4 4 4	$3 \cdot 9 \sqrt{2} / \sqrt{7 \cdot 11 \cdot 13}$
2 3 3	$2 / \sqrt{3}$	4 6 4	$-2 \cdot 3 \sqrt{5} / \sqrt{11 \cdot 13}$
2 5 3	$-5 \sqrt{2} / \sqrt{3 \cdot 11}$	4 8 4	$3 \cdot 7 \sqrt{2 \cdot 5} / \sqrt{11 \cdot 13 \cdot 17}$
2 2 4	$3 \sqrt{2} / \sqrt{7}$		

переставлены местами) типа. Вследствие эрмитовости оператора оба прямых (а также обменных) члена равны между собой и выражаются через одноэлектронные субматричные элементы согласно (64):

$$\begin{aligned}
 \langle n_1 l_1 n_2 l_2 LS | h^e | n_1 l_1 n_2 l_2 LS \rangle &= 2N_{n_1 l_1, n_2 l_2}^2 \sum_k \left\{ (-1)^{l_1 + l_2 + L} \times \right. \\
 &\times \langle l_1 \| C^{(k)} \| l_1 \rangle \langle l_2 \| C^{(k)} \| l_2 \rangle \left\{ \begin{matrix} l_1 & l_1 & k \\ l_2 & l_2 & L \end{matrix} \right\} F^k(n_1 l_1, n_2 l_2) + \\
 &\left. + (-1)^S \langle l_1 \| C^{(k)} \| l_2 \rangle^2 \left\{ \begin{matrix} l_1 & l_2 & k \\ l_1 & l_2 & L \end{matrix} \right\} G^k(n_1 l_1, n_2 l_2) \right\}. \quad (103)
 \end{aligned}$$

Здесь $N_{n_1 l_1, n_2 l_2}$ — нормировочный множитель,

$$N_{n_1 l_1, n_2 l_2} = \begin{cases} 1/2, & \text{если } n_1 l_1 = n_2 l_2, \\ 1/\sqrt{2}, & \text{если } n_1 l_1 \neq n_2 l_2; \end{cases} \quad (104)$$

а F^k и G^k — соответственно прямой и обменный радиальные интегралы:

$$F^k(n_1 l_1, n_2 l_2) = \int_0^\infty P_{n_1 l_1}^2(r_1) r_1^{-1} Y_{n_2 l_2, n_1 l_1}^k(r_1) dr_1, \quad (105)^*$$

$$G^k(n_1 l_1, n_2 l_2) = \int_0^\infty P_{n_1 l_1}(r_1) P_{n_2 l_2}(r_1) r_1^{-1} Y_{n_1 l_1, n_2 l_2}^k(r_1) dr_1, \quad (106)^*$$

где

$$Y_{n_1 l_1, n_2 l_2}^k(r_1) = r_1 \int_0^\infty \frac{r_2^k}{r_2^{k+1}} P_{n_1 l_1}(r_2) P_{n_2 l_2}(r_2) dr_2. \quad (107)$$

Интегралы F^k и G^k симметричны относительно перестановки квантовых чисел $n_1 l_1$ и $n_2 l_2$:

$$F^k(n_1 l_1, n_2 l_2) = F^k(n_2 l_2, n_1 l_1), \quad G^k(n_1 l_1, n_2 l_2) = G^k(n_2 l_2, n_1 l_1). \quad (108)$$

Они положительны и удовлетворяют неравенства

$$F^k > F^{k+1} > 0, \quad G^k / (2k+1) \geq G^{k+1} / (2k+3) > 0. \quad (109)$$

Обычно для интегралов G^k также справедливо неравенство $G^k > G^{k+1}$. Значения G^k и отношения F^k / F^{k+2} быстро убывают при уменьшении степени перекрывания волновых функций $P_{n_1 l_1}(r)$ и $P_{n_2 l_2}(r)$ [47].

Если $n_1 l_1 = n_2 l_2$, то $F^k = G^k$ и (103) превращается в

$$\begin{aligned} \langle nl^2 LS | h^e | nl^2 LS \rangle &= (-1)^L \frac{1}{2} [1 + (-1)^{L+S}] \sum_k \langle l \| C^{(k)} \| l \rangle^2 \times \\ &\times \left\{ \begin{matrix} l & l & L \\ l & l & k \end{matrix} \right\} F^k(nl, nl). \end{aligned} \quad (110)$$

Этот матричный элемент можно представить в виде:

$$\begin{aligned} \langle nl^2 LS | h^e | nl^2 LS \rangle &= \\ &= \sum_k \langle l^2 LS | (u^{(k)} \cdot u^{(k)}) | l^2 LS \rangle \langle l \| C^{(k)} \| l \rangle^2 F^k(nl, nl). \end{aligned} \quad (111)$$

Записывая его в операторной форме через единичные операторы $u^{(k)}$ (67)

$$h_{ij}^e = \sum_k (u_i^{(k)} \cdot u_j^{(k)}) \langle l \| C^{(k)} \| l \rangle^2 F^k(nl, nl), \quad (112)$$

подставляя в (93) и разделяя суммирование по i и j , получаем следующее выражение для оператора электростатического взаи-

модействия, действующего внутри оболочки эквивалентных электронов, через операторы, составленные из единичных тензоров:

$$H^e = \frac{1}{2} \sum_k \left[(U^{(k)} \cdot U^{(k)}) - \sum_i (u_i^{(k)} \cdot u_i^{(k)}) \right] \langle I \| C^{(k)} \| I \rangle^2 F^k(nl, nl). \quad (113)$$

Однооболочечный матричный элемент H^e находится при помощи формул (54), (62) и (72). В нем спин-угловой коэффициент при интеграле $F^k(nl, nl)$ равен:

$$f_k(I^N \gamma LS, \gamma' LS) = \frac{1}{2} \langle I \| C^{(k)} \| I \rangle^2 \left\{ [L, S]^{-1} \sum_{\gamma' L'} \times \right. \\ \left. \times \langle I^N \gamma LS \| U^{(k)} \| I^N \gamma' L' S \rangle \langle I^N \gamma' L' S \| U^{(k)} \| I^N \gamma'' L'' S \rangle - \delta(\gamma, \gamma') \frac{N}{2I+1} \right\}. \quad (114)$$

В частных случаях

$$f_0(I^N \gamma LS, \gamma' LS) = \delta(\gamma, \gamma') \frac{N(N-1)}{2}, \quad (115)$$

$$f_k(I^{4I+2} S) = -\langle I \| C^{(k)} \| I \rangle^2 \quad (k > 0), \quad (116)$$

$$f_k(I^{4I+1} 2I) = -\frac{2I}{2I+1} \langle I \| C^{(k)} \| I \rangle^2 \quad (k > 0). \quad (117)$$

Если в конфигурации имеются две открытые оболочки, то электростатическое взаимодействие между электронами можно разделить на взаимодействие между электронами обеих оболочек и взаимодействие внутри оболочек. Последнее описывается формулой (114). Вследствие того, что H^e является скаляром в орбитальном и спиновом пространствах, в его матричных элементах, согласно (54) и (65) при $k=0$, можно опустить квантовые числа оболочек, в том числе открытых, на которые не действует оператор. Матричный элемент, соответствующий взаимодействию между оболочками, представляется в виде:

$$\langle I_1^{N_1} I_2^{N_2} | H^e | I_1^{N_1} I_2^{N_2} \rangle = \sum_k [f_k F^k(l_1, l_2) + g_k G^k(l_1, l_2)], \quad (118)$$

где f_k и g_k — коэффициенты при интегралах прямого и обменного типа.

Оператор h_{ij}^e , описывающий взаимодействие между неэквивалентными электронами, тоже выражается через единичные тензоры, но преобразование обменного члена в (103) требует введения дополнительного суммирования:

$$h_{ij}^e = \sum_k \left\{ (u_i^{(k)} \cdot u_j^{(k)}) \langle l_1 \| C^{(k)} \| l_1 \rangle \langle l_2 \| C^{(k)} \| l_2 \rangle F^k(n_1 l_1, n_2 l_2) - \right. \\ \left. - \sum_{xx'} (-1)^x [x, x'] \begin{Bmatrix} l_1 & l_2 & k \\ l_2 & l_1 & x \end{Bmatrix} (v_i^{(xx')} \cdot v_j^{(xx')}) \langle l_1 \| C^{(k)} \| l_2 \rangle^2 G^k(n_1 l_1, n_2 l_2) \right\}. \quad (119)$$

Соответствующий оператор H^e получается заменой $u_i^{(k)} \rightarrow U^{(k)}$ и $v_i^{(xx')} \rightarrow V^{(xx')}$, при этом условие $i < j$ выполняется автоматически, так как i, j пробегает координаты электронов различных оболочек. Применяя (64), находим выражения для коэффициентов f_k и g_k :

$$\begin{aligned} f_k(I_1^{N_1} I_2^{N_2} \gamma_1 L_1 S_1 \gamma_2 L_2 S_2 LS, \gamma'_1 L'_1 S'_1 \gamma'_2 L'_2 S'_2 LS) = \\ = \delta(S_1, S'_1) \delta(S_2, S'_2) (-1)^{L_1+L_2+L} [S_1, S_2]^{-1/2} \langle I_1 \| C^{(k)} \| I_1 \rangle \langle I_2 \| C^{(k)} \| I_2 \rangle \times \\ \times \left\{ \begin{matrix} L_1 & L_2 & L \\ L'_2 & L'_1 & k \end{matrix} \right\} \langle I_1^{N_1} \gamma_1 L_1 S_1 \| U^{(k)} \| I_1^{N_1} \gamma'_1 L'_1 S'_1 \rangle \times \\ \times \langle I_2^{N_2} \gamma_2 L_2 S_2 \| U^{(k)} \| I_2^{N_2} \gamma'_2 L'_2 S'_2 \rangle. \end{aligned} \quad (120)$$

$$\begin{aligned} g_k(I_1^{N_1} I_2^{N_2} \gamma_1 L_1 S_1 \gamma_2 L_2 S_2 LS, \gamma'_1 L'_1 S'_1 \gamma'_2 L'_2 S'_2 LS) = \\ = (-1)^{L_1+L_2+L+S'_1+S_2+S+1} \langle I_1 \| C^{(k)} \| I_2 \rangle^2 \sum_{xx'} (-1)^x [x, x'] \times \\ \times \left\{ \begin{matrix} l_1 & l_2 & k \\ l_2 & l_1 & x \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} L_1 & L_2 & L \\ L'_2 & L'_1 & x \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} S_1 & S_2 & S \\ S'_2 & S'_1 & x' \end{matrix} \right\} \times \\ \times \langle I_1^{N_1} \gamma_1 L_1 S_1 \| V^{(xx')} \| I_1^{N_1} \gamma'_1 L'_1 S'_1 \rangle \langle I_2^{N_2} \gamma_2 L_2 S_2 \| V^{(xx')} \| I_2^{N_2} \gamma'_2 L'_2 S'_2 \rangle. \end{aligned} \quad (121)$$

Коэффициенты диагональны относительно многоэлектронных квантовых чисел и не зависят от них в следующих случаях:

$$f_0(I_1^{N_1} I_2^{N_2}) = N_1 N_2, \quad (122)$$

$$f_k(I_1^{4l_1+2} I_2^{N_2}) = 0 \quad (k > 0), \quad (123)$$

$$g_k(I_1^{4l_1+2} I_2^{N_2}) = -\frac{N_2}{2l_2+1} \langle I_1 \| C^{(k)} \| I_2 \rangle^2. \quad (124)$$

Если конфигурация содержит больше двух открытых оболочек, то в матричном элементе оператора электростатического взаимодействия можно опустить обозначения открытых оболочек, на которые не действует оператор (их квантовые числа должны быть диагональны), когда рассматривается взаимодействие внутри оболочки или взаимодействие между оболочками, моменты которых связаны непосредственно между собой. Если моменты связаны иным образом, то зависимость от квантовых чисел «пассивных» оболочек определяется при помощи матриц преобразования и формул (65), (66). Общие выражения для конфигураций с любым числом открытых оболочек приведены в [46].

Интегралы F^k и G^k относительно водородоподобных функций имеют алгебраические выражения [54] — они прямо пропорциональны Z . Следовательно, электростатическое взаимодействие растет линейно при увеличении эффективного заряда ядра.

Электростатическое взаимодействие между электронами расщепляет собственное значение операторов $H^k + H^p$ на энергии термов, но не снимает вырождения по полному моменту J . Энергии

уровней определяются спин-орбитальным взаимодействием. Это взаимодействие следует из релятивистской теории Дирака, однако если постулировать существование спина электрона и связанного с ним магнитного момента, то оператор спин-орбитального взаимодействия получается и в нерелятивистском приближении при рассмотрении взаимодействия спинового магнитного момента с магнитным полем, которое создается орбитальным движением электрона в кулоновском поле ядра и других электронов $V(r)$:

$$H^{so} = \frac{1}{2m^2 c^2} \sum_{i=1}^N \frac{1}{r_i} \frac{dV(r_i)}{dr_i} (l_i^{(1)} \cdot s_i^{(1)}), \quad (125)$$

где $l_i^{(1)}, s_i^{(1)}$ — операторы орбитального и спинового моментов i -го электрона.

Если учитывать только поле ядра, то

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{r}, \quad \frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr} = \frac{Ze^2}{r^3}. \quad (126)$$

Оператор H^{so} имеет ранги, равные единице относительно орбитальных и спиновых моментов и нулю относительно полного момента. Согласно (54), (64), его матричный элемент выражается следующим образом:

$$\begin{aligned} \langle \gamma LSJM | H^{so} | \gamma' L' S' J' M' \rangle &= \delta(J, J') \delta(M, M') \times \\ &\times (-1)^{L'+S+J} \begin{Bmatrix} L & S & J \\ S' & L' & 1 \end{Bmatrix} \langle \gamma LS || H^{so} || \gamma' L' S' \rangle. \end{aligned} \quad (127)$$

В случае одной открытой оболочки субматричный элемент прямо пропорционален субматричному элементу оператора $V^{(11)}$:

$$\begin{aligned} \langle n l^N \gamma LS || H^{so} || n l^N \gamma' L' S' \rangle &= \\ = \left[\frac{3}{2} l(l+1)(2l+1) \right]^{1/2} \langle l^N \gamma LS || V^{(11)} || l^N \gamma' L' S' \rangle \zeta_{nl}, \end{aligned} \quad (128)$$

где ζ_{nl} — постоянная спин-орбитального взаимодействия

$$\zeta_{nl} = \frac{\hbar^2}{2m^2 c^2} \int_0^\infty \frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr} P_{nl}^2(r) dr. \quad (129)$$

В $V(r)$ иногда включается также потенциал, создаваемый другими электронами, однако он имеет сложный нелокальный вид. Более точный и последовательный метод — учитывать в (129) только поле ядра, а спин-орбитальное взаимодействие с другими электронами рассчитывать как матричный элемент оператора «спин—чужая орбита» (см. разд. 1.6). Основной член его матричного элемента имеет такую же спин-угловую зависимость, как и (128), а его учет приводит лишь к изменению ζ_{nl} .

Согласно (79) и (128), матричные элементы оператора H^{so} для почти- и полузаполненных оболочек отличаются только знаком:

$$\langle l^{4l+2-N} \gamma J | H^{so} | l^{4l+2-N} \gamma' J \rangle = (-1)^{\frac{u-u'}{2}+1} \langle l^N \gamma J | H^{so} | l^N \gamma' J \rangle, \quad (130)$$

поэтому диагональный матричный элемент исчезает при $N=2l+1$.

В случае одного электрона, используя выражение для $6j$ -коэффициента (24), получаем:

$$\begin{aligned} \langle nlsjm_j | h^{so} | nlsj' m_j' \rangle = \\ = \delta(j, j') \delta(m_j, m_j') [j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)] \zeta_{nl}/2. \end{aligned} \quad (131)$$

Согласно (130), (131), уровни электрона и вакансии расположены в обратном порядке [55]:

$$E^{so}(nlj) = \begin{cases} \frac{l}{2} \zeta_{nl}, & j = l + \frac{1}{2}, \\ -\frac{l+1}{2} \zeta_{nl}, & j = l - \frac{1}{2}; \end{cases} \quad (132)$$

$$E^{so}(nl^{4l+1}j) \equiv E^{so}(nlj^{-1}) = \begin{cases} -\frac{l}{2} \zeta_{nl}, & j = l + \frac{1}{2}, \\ \frac{l+1}{2} \zeta_{nl}, & j = l - \frac{1}{2}, \end{cases} \quad (133)$$

но расстояние между уровнями с $j=l\pm 1/2$ имеет одинаковую величину

$$|\Delta E| = \frac{2l+1}{2} \zeta_{nl}. \quad (134)$$

Интеграл $\langle nl|r^{-3}|nl\rangle$ относительно водородоподобных волновых функций пропорционален Z^3 [54], поэтому спин-орбитальное взаимодействие возрастает при увеличении эффективного заряда ядра в его четвертой степени.

В случае двух и большего числа открытых оболочек матричный элемент оператора H^{so} в JJ -связи равен сумме однооболочечных элементов (оператор — скаляр в пространстве полного момента)

$$\begin{aligned} \langle l_1^{N_1} \gamma_1 J_1 l_2^{N_2} \gamma_2 J_2 J | H^{so} | l_1^{N_1} \gamma_1' J_1' l_2^{N_2} \gamma_2' J_2' J \rangle = \\ = \delta(\gamma_2 J_2, \gamma_2' J_2') \langle l_1^{N_1} \gamma_1 J_1 | H^{so} | l_1^{N_1} \gamma_1' J_1' \rangle + \\ + \delta(\gamma_1 J_1, \gamma_1' J_1') \langle l_2^{N_2} \gamma_2 J_2 | H^{so} | l_2^{N_2} \gamma_2' J_2' \rangle, \end{aligned} \quad (135)$$

а в LS -связи из-за неравенства нулю орбитального и спинового рангов содержит дополнительные $6j$ -коэффициенты [46, 52].

С учетом спин-орбитального взаимодействия термы расщепляются на уровни. Вырождение уровней по M снимается лишь внешним полем.

Одна из основных интегральных характеристик энергетического спектра — средняя энергия конфигурации:

$$\bar{E}(K) = g(K)^{-1} \sum_{\gamma JM} \langle K \gamma J | H | K \gamma J \rangle = g(K)^{-1} \sum_{\gamma J} [J] \langle K \gamma J | H | K \gamma J \rangle, \quad (136)$$

где $g(K)$ — число состояний в данной конфигурации K или ее статвес. Он равен произведению статвесов всех открытых оболочек (35).

Спин-орбитальное взаимодействие вклада в среднюю энергию не вносит (при суммировании матричного элемента по J , согласно (П.2.4), появляется $\delta(1,0)$). Выражение для средней электростатической энергии получается путем умножения средней энергии пары электронов на число таких пар [35, 49]:

$$\begin{aligned} \bar{E}(K) = & \sum_i \left\{ N_i I(n_i l_i) + \frac{N_i(N_i-1)}{2} F^0(n_i l_i, n_i l_i) - \right. \\ & - \frac{N_i(N_i-1)}{(4l_i+2)(4l_i+1)} \sum_{k>0} \langle l_i \| C^{(k)} \| l_i \rangle^2 F^k(n_i l_i, n_i l_i) + N_i \sum_{j(>i)} N_j F^0(n_i l_i, n_j l_j) - \\ & \left. - \frac{N_i}{4l_i+2} \sum_{j(>i)} \sum_k \frac{N_j}{2l_j+1} \langle l_i \| C^{(k)} \| l_j \rangle^2 G^k(n_i l_i, n_j l_j) \right\}. \quad (137) \end{aligned}$$

Суммирование проводится по всем оболочкам и по всем парам оболочек.

1.5. Метод Хартри—Фока

Пусть Ψ — приближенная волновая функция атома. Разложим ее в базисе точных волновых функций Φ гамильтониана атома H :

$$\Psi = \sum_i c_i \Phi_i, \quad H \Phi_i = \mathcal{E}_i \Phi_i. \quad (138)$$

Тогда

$$E = \int \Psi^* H \Psi d\tau = \sum_i |c_i|^2 \mathcal{E}_i. \quad (139)$$

Для основного состояния атома $\mathcal{E}_0 \leq \mathcal{E}_i$ и, заменяя все $\mathcal{E}_i$ на $\mathcal{E}_0$, а также используя $\sum_i |c_i|^2 = 1$, получаем неравенство

$$\mathcal{E}_0 \leq \int \Psi^* H \Psi d\tau. \quad (140)$$

Равенство достигается только для $\Psi = \Phi_0$.

Чтобы (140) выполнялось для k -го возбужденного состояния, должны удовлетворяться дополнительные условия [56]:

$$c_i = \int \Psi \Phi_i^* d\tau = 0 \quad \text{для } i < k. \quad (141)$$

Таким образом, энергия атома как функционал от Ψ имеет абсолютный минимум, и волновые функции могут быть получены исходя из вариационного принципа, утверждающего, что в окрестности экстремума функционала вариация волновой функции $\delta\Psi$ (малое ее изменение $\Psi \rightarrow \Psi + \delta\Psi$) приводит к изменению функционала E , который в первом порядке по $\delta\Psi$ равен нулю [50, 56]: $\delta E = 0$. (142)

В одноконфигурационном нерелятивистском приближении сферически симметричного поля, используя для E выражение $E^k + E^p + + E^e$, варьируя в нем радиальные волновые функции $P_{nl}(r)$ и считая их вариации независимыми, получаем уравнения Хартри—Фока.

Чтобы радиальные функции были ортонормированными

$$\int_0^\infty P_{nl}(r) P_{n'l}(r) dr = \delta(n, n'), \quad (143)$$

к функционалу необходимо добавить диагональные $(\lambda_{nl, nl})$ и недиагональные $(\lambda_{nl, n'l})$ множители Лагранжа и вместо (142) требовать выполнения условия [37, 45]

$$\delta \left(E + \sum_{nl, n'l} \lambda_{nl, n'l} \int_0^\infty P_{nl}(r) P_{n'l}(r) dr \right) = 0. \quad (144)$$

Вывод уравнений Хартри—Фока дается, например, в [37, 45, 39]. Они представляют собой систему интегро-дифференциальных уравнений, число которых равно числу оболочек в конфигурации. Уравнение для одной функции $P_{nl}(r)$ имеет вид:

$$\left(\frac{d^2}{dr^2} - 2V_{nl}(r) - \frac{l(l+1)}{r^2} - \varepsilon_{nl, nl} \right) P_{nl}(r) = 2X_{nl}(r) + \sum_{n'(\neq nl)} \varepsilon_{nl, n'l} P_{n'l}(r), \quad (145)^*$$

где

$$V_{nl}(r) = \frac{1}{r} \left\{ -Z + \sum_k \frac{2f_k(I^N)}{N} Y_{nl, nl}^k(r) + \right. \\ \left. + \sum_k \sum_{n'l'(\neq nl)} \frac{f_k(I^N I'^{N'})}{N} Y_{n'l', n'l'}^k(r) \right\}; \quad (146)^*$$

$$X_{nl}(r) = \frac{1}{r} \sum_k \sum_{n'l'(\neq nl)} \frac{g_k(I^N I'^{N'})}{N} Y_{n'l', n'l'}^k(r) P_{n'l'}(r); \quad (147)^*$$

$$\varepsilon_{nl, n'l} = -\frac{2\lambda_{nl, n'l}}{N}. \quad (148)$$

Интегральная функция $Y_{nl, n'l'}^k(r)$ определена по (107). f_k и g_k — спин-угловые коэффициенты в матричном элементе оператора электростатического взаимодействия для конкретного терма (тогда имеем уравнения Хартри—Фока для терма — ХФ-т) или коэффициенты в выражении для $\bar{E}(K)$ (137) (тогда это уравнения для средней энергии — ХФ-ср).

$V_{nl}(r)$ — потенциальная функция (в атомной системе единиц она равна потенциалу, определенному для единичного отрицательного заряда). Если в (146) опустить несферические члены с $k > 0$, то $V_{nl}(r)$ соответствует классической электростатической энергии nl -электрона в поле ядра и других электронов, заряд каждого из которых «размазан» по объему атома с радиальной плотностью $-eP_{nl}^2(r)$.

Член $-l(l+1)/r^2$ представляет собой центробежную энергию, умноженную на -2 . Она возрастает при увеличении орбитального момента и препятствует электрону с $l > 0$ проникнуть в область ядра. Хартри-фовский параметр $\epsilon_{nl, nl}$ связан с одноэлектронной энергией. Если уравнение ХФ-ср умножить слева на $P_{nl}(r)$ и проинтегрировать по dr , то $\epsilon_{nl, nl}$ выражается через интегралы F^k , G^k , I и представляется в виде:

$$\frac{1}{2} \epsilon_{nl, nl} = \bar{E}'(Knl^{-1}) - \bar{E}(K) \approx I_{nl}. \quad (149)$$

Здесь $\bar{E}(K)$ — средняя энергия атома, а $\bar{E}'(Knl^{-1})$ — средняя энергия иона с вакансией nl^{-1} , вычисленная с замороженными волновыми функциями атома. Таким образом, величина $-1/2\epsilon_{nl, nl}$ имеет смысл одноэлектронной энергии ϵ_{nl} , а ее абсолютное значение приблизительно равно энергии связи I_{nl} электрона nl . Соотношение (149) называется теоремой Купмэнса.

$X_{nl}(r)$ — обменная функция, происходящая от обменной части матричного элемента оператора H^e . Наличие $X_{nl}(r)$, а также члена с $\epsilon_{nl, n'l'}$ делает уравнение (145) неоднородным. Оно может быть заменено более простым приближенным уравнением, если $X_{nl}(r)$ аппроксимировать локальной потенциальной функцией, например, полученной Слэтером, исходя из статистической модели электронного газа:

$$V_{nl}^{ex}(r) = -\frac{3}{2} \left(\frac{3\rho(r)}{\pi} \right)^{1/3}, \quad (150)^*$$

где $\rho(r)$ — сферически усредненная плотность вероятности нахождения электронов в атоме ($-e\rho(r)$ — плотность распределения электронного заряда).

$$\rho(r) = \frac{1}{4\pi r^2} \sum_{nl} N_{nl} P_{nl}^2(r), \quad \int \rho(r) d\mathbf{r} = \sum_{nl} N_{nl} = N. \quad (151)$$

Обменная функция (150) имеет неточную асимптотику при $r \rightarrow \infty$, поэтому обычно с некоторого $r=r_1$ она сшивается с правильной асимптотической функцией. Кроме того, $V_{nl}^{ex}(r)$ включает

в себя самодействие электрона ($q(r)$ содержит также плотность рассматриваемого электрона) и является менее точной во внутренней области атома, где заряд электронных оболочек имеет наибольшую плотность и менее применима модель электронного газа. Часто используются различные модификации потенциальной функции Слэтера, исключающие самодействие и уточняющие ее путем умножения на полуэмпирический параметр β , подбираемый в интервале $2/3 \leq \beta \leq 1$, или многочлен от r [57, 46].

Радиальные волновые функции Хартри—Фока соответствуют приближенному гамильтониану одноэлектронного типа:

$$H_0 = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{r_i} + u(r_i) \right), \quad (152)$$

где $u(r)$ — одноэлектронная потенциальная энергия Хартри—Фока, состоящая из прямой и обменной частей. Сумма $\sum_i u(r_i)$ включает в себя основную сферически симметричную часть электростатического взаимодействия между электронами. Остальная его часть

$$V = \sum_{i < j} \frac{e^2}{r_{ij}} - \sum_i u(r_i) \quad (153)$$

учитывается в первом порядке теории возмущений при расчете уровней энергии.

Решение уравнений Хартри—Фока проводится методом самосогласованного поля: с исходными волновыми функциями вычисляются функции $V_{nl}(r)$ и $X_{nl}(r)$ для nl -электрона и численным интегрированием находится его радиальная волновая функция, удовлетворяющая условию (143), граничные условия

$$P_{nl}(0) = P_{nl}(\infty) = 0 \quad (154)$$

и имеющая $n-l-1$ узлов [45].

Если прямую и обменную части потенциала в уравнениях Хартри—Фока аппроксимировать локальным и одинаковым для всех электронов потенциалом, то в общем случае для конфигурации с открытыми оболочками функции $P_{nl}(r)$ с одинаковым l получаются автоматически ортогональными без введения недиагональных множителей Лагранжа, поскольку входят в одну и ту же ортонормированную систему радиальных функций. Хотя такое упрощение уменьшает точность волновых функций, однако делает их более удобными для использования в качестве базисных функций.

В случае конфигураций с одной открытой оболочкой или двумя сравнительно слабо электростатически взаимодействующими открытыми оболочками зависимость волновых функций от терма обычно слабая, поэтому решаются уравнения ХФ-ср, дающие один набор радиальных волновых функций для данной конфигурации. Использование этих функций значительно упрощает последующие

расчеты физических величин. Для некоторых конфигураций с открытыми оболочками, особенно для конфигураций, содержащих коллапсирующий электрон (разд. 3.3), необходимо рассчитывать решения уравнений ХФ-т. Если для такой конфигурации имеются большие недиагональные матричные элементы оператора H^e , то функционал следует определять относительно функций промежуточной связи, диагонализующих матрицу энергии, и решение более общих уравнений проводить самосогласованно с диагонализацией матрицы [58].

При получении уравнений Хартри—Фока функционал варьируется без конкретизации вида $P_{nl}(r)$, поэтому решения этих уравнений представляют собой лучшие одноэлектронные функции. Можно задавать для $P_{nl}(r)$ выражения со свободными параметрами и подбирать их таким образом, чтобы они минимизировали энергию [59]. Такие аналитические функции с небольшими параметрами по точности почти не уступают численным функциям, однако сложности расчета аналитических функций быстро возрастают при увеличении числа их узлов.

Как отмечалось в начале раздела, энергия возбужденного состояния имеет абсолютный минимум лишь при выполнении дополнительных условий, чтобы волновая функция была ортогональной к точным волновым функциям нижележащих состояний. Часто это выполняется автоматически вследствие ортогональности угловых или спиновых волновых функций (если в обоих состояниях хотя бы один электрон отличается квантовым числом l или состояния имеют различные результирующие моменты L , S или J). Однако термы двух открытых оболочек характеризуются не только конечными моментами, но и моментами отдельных оболочек, относительно которых термы нельзя разделить на содержащиеся и не содержащиеся в нижележащих конфигурациях одного и того же типа. Чтобы провести такое разделение, в [60, 61] предложен базис волновых функций, в котором термы конфигурации $l^{N_1} l^{N_2}$ характеризуются по их происхождению в ряду конфигураций $n_1 l^{N_1} n_2 l^{N_2}$, $n_1 l^{N_1+1} n_2 l^{N_2-1}$, ... или изоспиновым квантовым числом [61]. В этом базисе можно усреднить энергию по термам, которые не содержатся в нижележащих конфигурациях того же ряда, и таким образом получить функционал, обеспечивающий вышеупомянутую ортогональность волновых функций [62, 60]. В данном функционале коэффициенты при интегралах электростатического взаимодействия имеют вид [60]:

$$\tilde{f}_k(l^{N_1} l^{N_2}) = \frac{N_2(4l+2-N_1)}{(2l+1)(4l+1)(4l+3)} \langle l \| C^{(k)} \| l \rangle^2, \quad k > 0, \quad (155)$$

$$\tilde{g}_k(l^{N_1} l^{N_2}) = -\frac{N_2[(4l+2)N_1-1]}{(2l+1)(4l+1)(4l+3)} \langle l \| C^{(k)} \| l \rangle^2, \quad k > 0, \quad (156)$$

$$\tilde{g}_0(l^{N_1} l^{N_2}) = -N_2. \quad (157)$$

Выражения для коэффициентов $\tilde{f}_0(I^N, I^{N_2})$ и $\tilde{f}_k(I^N)$ совпадают с соответствующими формулами для средней энергии конфигурации (137).

Использование коэффициентов (155)—(157) в уравнениях Хартри—Фока позволяет также учесть некоторые корреляционные эффекты [62, 60].

Другой метод обеспечения ортогональности волновой функции к функциям нижележащих состояний одинаковой симметрии — использование одинаковых «замороженных» волновых функций остова, однако это приводит к значительным погрешностям, особенно для конфигураций с несколькими открытыми оболочками.

Делались немногочисленные попытки учесть условие (141) путем введения соответствующих множителей Лагранжа в уравнения Хартри—Фока, но это существенно усложняет расчеты и приводит к возрастанию погрешностей [63]. В случае высоковозбужденных состояний с внутренними вакансиями, имеющих большое число нижележащих состояний одинаковой симметрии, такой метод практически неприменим. Условие ортогональности также может быть выполнено при использовании специального нелинейного относительно H функционала [64], но это связано с большими вычислительными трудностями.

В многоэлектронном атоме электронная плотность остова при переходе от основной к возбужденной конфигурации изменяется мало, поэтому функции $P_{nl}(r)$ с тем же l и $n \neq n'$ получаются для различных конфигураций приближенно ортогональными [65]. Значит, коэффициенты c_i в (139) для $i < k$ (k — рассматриваемое состояние) имеют малую величину; кроме того, при получении неравенства, аналогичного (140), $\mathcal{E}_i$ заменяются не средним значением, а одним из собственных значений — из начала ряда. Это объясняет, почему используемые во многих работах волновые функции возбужденных конфигураций, получаемые без учета условий (141), дают физически достоверные результаты.

Вариационный принцип может быть применен и для определения волновой функции свободного электрона с кинетической энергией ε и орбитальным моментом l , движущегося в поле атома. Уравнение Хартри—Фока для $P_{\varepsilon l}(r)$ аналогично [145] (только отрицательная одноэлектронная энергия $-1/2 \varepsilon_{nl, nl}$ меняется на положительную энергию ε):

$$\left(\frac{d^2}{dr^2} - 2V_{\varepsilon l}(r) - \frac{l(l+1)}{r^2} + 2\varepsilon \right) P_{\varepsilon l}(r) = 2X_{\varepsilon l}(r) + \sum_n \lambda_{\varepsilon l, nl} P_{nl}(r). \quad (158)^*$$

Выражения для $V_{\varepsilon l}(r)$ и $X_{\varepsilon l}(r)$ соответствуют замене в (146), (147) $n \rightarrow \varepsilon$ и подстановке $N=1$. Они рассчитываются с «замороженными» одноэлектронными волновыми функциями атома, так как усредненное по движению поле свободного электрона равно нулю

[66]. Функция $P_{el}(r)$ должна удовлетворять асимптотическое условие при $r \rightarrow \infty$:

$$P_{el}(r) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \left(\frac{2}{\pi^2 \varepsilon} \right)^{1/4} \sin \left[\sqrt{2\varepsilon} r - \frac{1}{2} l \pi + \eta_l^C(\varepsilon) + \delta_l(\varepsilon) \right], \quad (159)^*$$

здесь δ_l — фаза рассеяния или фазовый сдвиг, а η_l^C — дополнительный кулоновский сдвиг, появляющийся вследствие медленного убывания потенциала иона по закону r^{-1} ; для поля нейтрального атома он отсутствует. $P_{el}(r)$ нормирована на δ -функцию Дирака:

$$\int_0^\infty P_{el}(r) P_{e'l}(r) dr = \delta(\varepsilon - \varepsilon'). \quad (160)$$

Часто пользуются также функцией $P_{ql}(r)$, нормированной на $\delta(q - q')$ (q — абсолютное значение волнового вектора, равное $\hbar^{-1} \sqrt{2m\varepsilon}$), или $P_{el}^u(r)$, нормированной на единичную плотность потока электронов. Они связаны с $P_{el}(r)$ соотношениями:

$$P_{ql}(r) = \hbar \sqrt{\frac{q}{m}} P_{el}(r), \quad (161)$$

$$P_{el}^u(r) = (2\pi\hbar)^{1/2} P_{el}(r). \quad (162)$$

Зависимость радиальных функций связанного и свободного электронов от заряда ядра приближенно соответствует закону преобразования водородоподобных функций [37, 39]:

$$P_{nl}^Z(r) = Z^{1/2} P_{nl}^H(Zr), \quad P_{el}^Z(r) = Z^{-1/2} P_{el}^H(Zr). \quad (163)$$

Индекс H обозначает функцию водорода, а Z — функцию атома с зарядом ядра Z .

1.6. Релятивистское приближение

Одноэлектронный атом в релятивистском приближении описывается стационарным уравнением Дирака:

$$\hbar^D \Phi = \varepsilon \Phi, \quad (164)$$

$$\hbar^D = c \boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p} + \beta mc^2 - \frac{Ze^2}{r}, \quad (165)$$

где $\boldsymbol{\alpha}$ и β — матрицы Дирака четвертого порядка, выражающиеся через матрицы Паули $\boldsymbol{\sigma}$ и единичную матрицу второго порядка I :

$$\boldsymbol{\alpha} = \begin{pmatrix} 0 & \boldsymbol{\sigma} \\ \boldsymbol{\sigma} & 0 \end{pmatrix}, \quad \beta = \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{pmatrix}; \quad (166)$$

Φ — одноэлектронная четырехкомпонентная волновая функция; m — масса покоя электрона. Квантовые числа l , m_l и μ уже не являются хорошими характеристиками его состояния, поскольку

гамильтониан Дирака h^D не коммутирует с l^2 , l_z и s_z , а только с j^2 , j_z , s^2 , а также с оператором

$$\mathcal{K} = \hbar^{-2} (l^2 + s^2 - j^2) - 1 = -(1 + 2\hbar^{-2} \mathbf{s} \cdot \mathbf{l}). \quad (167)$$

Его собственные значения равны

$$\kappa = \begin{cases} l, & \text{если } j = l - \frac{1}{2}, \\ -l - 1, & \text{если } j = l + \frac{1}{2}. \end{cases} \quad (168)$$

Для однозначного обозначения одноэлектронных волновых функций и состояний достаточно квантовых чисел $n\kappa m_j$ (m_j — проекция j), однако по аналогии с нерелятивистским приближением и для указания четности волновой функции (она определяется квантовым числом l) часто используется эквивалентный набор $nljm_j$.

В сферически симметричном поле одноэлектронная волновая функция имеет вид:

$$\Phi_{nljm_j}(\mathbf{r}, \sigma) = \frac{1}{r} \begin{pmatrix} P_{nlj}(r) \Omega_{jlm_j}(\theta, \varphi, \sigma) \\ iQ_{nlj}(r) \Omega_{j\bar{l}m_j}(\theta, \varphi, \sigma) \end{pmatrix}. \quad (169)$$

Здесь $l = 2j - \frac{1}{2}$; P и Q — соответственно большая и малая компоненты радиальной функции (обе выбираются действительными). При $v/c \rightarrow 0$ P_{nlj} переходит в нерелятивистскую функцию P_{nl} , а Q_{nlj} исчезает. Ω — обобщенная сферическая функция

$$\Omega_{jlm_j}(\theta, \varphi, \sigma) = \sum_{\mu} \begin{bmatrix} l & \frac{1}{2} & j \\ m_j - \mu & \mu & m_j \end{bmatrix} Y_{lm_j - \mu}(\theta, \varphi) \chi_{\mu}(\sigma), \quad (170)$$

где Y_{lm} — сферическая, а χ_{μ} — спиновая двухкомпонентная функции.

В релятивистском приближении электронная оболочка разделяется на две подоболочки с $j = l - \frac{1}{2}$ и $l + \frac{1}{2}$. Заполненная подоболочка содержит $2j + 1$ электронов. Это разделение является единственным только для заполненной оболочки, а при данном j — для оболочки с одной вакансией. В общем случае одной нерелятивистской конфигурации соответствует несколько релятивистских подконфигураций с различным распределением электронов по подоболочкам. В случае открытых промежуточных и внешних оболочек, в которых кулоновское отталкивание преобладает над спин-орбитальным взаимодействием, эти подконфигурации сильно смешиваются между собой. Таким образом, релятивистское одноконфигурационное приближение учитывает меньше корреляционных эффектов, чем нерелятивистское одноконфигурационное приближение.

Электроны каждой подоболочки описываются различными двухкомпонентными радиальными волновыми функциями, значит, число

радиальных функций в релятивистском приближении учитывает. Еще один недостаток этого приближения — в нем единственно возможной связью является jj -связь, в то время как в атомах, особенно внутри оболочек, часто реализуется иной тип связи.

С другой стороны, описание подоболочки с меньшим числом электронов более просто, чем всей оболочки: для состояний j^N вплоть до $(7/2)^4$ достаточно одного квантового числа J , а в большинстве случаев — дополнительного числа v [67].

Точный релятивистский гамильтониан двухэлектронного атома неизвестен, он лишь аппроксимируется рядом теории возмущений. В первом порядке при учете обмена двух электронов виртуальным фотоном двухэлектронный релятивистский гамильтониан в случае кулоновской калибровки имеет вид [67, 68]:

$$h_{ij}^{rel} = \frac{e^2}{r_{ij}} \left[1 - \alpha_i \cdot \alpha_j \cos(kr_{ij}) + (\alpha_i \cdot \nabla_i)(\alpha_j \cdot \nabla_j) \frac{\cos(kr_{ij}) - 1}{k^2} \right], \quad (171)$$

где $k = \frac{\omega}{c}$ — волновое число виртуального фотона; α_i — матрица Дирака (166); $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$.

Для релятивистского описания атома обычно используется гамильтониан Брейта [54], который получается из оператора h_{ij}^{rel} при разложении косинуса по степеням kr_{ij} и сохранении в (171) первых членов, не зависящих от k (кроме того, из оператора исключается оператор мгновенного кулоновского взаимодействия):

$$h_{ij}^B = - \frac{e^2}{2r_{ij}} \left[\alpha_i \cdot \alpha_j + \frac{(\alpha_i \cdot \mathbf{r}_{ij})(\alpha_j \cdot \mathbf{r}_{ij})}{r_{ij}^2} \right] = \quad (172a)$$

$$= \frac{e^2}{r_{ij}} \left[\alpha_i \cdot \alpha_j + \frac{1}{2} (\alpha_i \cdot \nabla_i)(\alpha_j \cdot \nabla_j) r_{ij}^2 \right]. \quad (172b)$$

Первый член в (172b) — оператор мгновенного магнитного взаимодействия между двумя токами Дирака, а второй член, примерно на порядок меньший, приближенно описывает запаздывание кулоновского взаимодействия между электронами.

Оператор Брейта учитывает двухэлектронные релятивистские эффекты с точностью до порядка $(Z\alpha)^2$, однако практически он позволяет получить достаточно точные результаты и для тяжелых атомов. Для энергий связи электронов ближайших к ядру оболочек в тяжелых атомах существенный вклад вносят также некоторые поправки высшего порядка по α — собственная энергия и поляризация вакуума (разд. 1.7).

Гамильтониан многоэлектронной системы составляется в виде суммы — по всем электронам и парам электронов — гамильтониана Дирака h_i^D (165), оператора мгновенного кулоновского взаимодействия h_{ij}^e (93) и h_{ij}^B (172):

$$H^{rel} = H^D + H^e + H^B = \sum_i h_i^D + \sum_{i < j} h_{ij}^e + \sum_{i < j} h_{ij}^B. \quad (173)$$

Построение антисимметричных релятивистских волновых функций связанных моментов и получение выражений для матричных элементов оператора H^{rel} проводятся так же, как и в нерелятивистском случае, хотя выражения несколько усложняются в результате использования четырехкомпонентных волновых функций. Подробно это изложено в работах [67, 69, 48]. Здесь приведем лишь окончательные формулы.

Матричный элемент¹ оператора H^D не зависит от многоэлектронных квантовых чисел и представляет собой сумму одноэлектронных матричных элементов

$$I(nlj) = \langle nljm_j | h^D | nljm_j \rangle = \int_0^\infty dr \left\{ c^2(P^2 - Q^2) + cQ \left(\frac{dP}{dr} + \frac{\kappa}{r} P \right) - \right. \\ \left. - cP \left(\frac{dQ}{dr} - \frac{\kappa}{r} Q \right) - \frac{Z}{r} (P^2 + Q^2) \right\}. \quad (174)^*$$

Если за нулевое значение энергии принимается энергия, соответствующая массе покоя электрона, то член $c^2(P^2 - Q^2)$ следует заменить на $-2c^2Q^2$.

В случае одной подоболочки матричные элементы операторов H^e и H^B равны:

$$\langle nlj^N \Upsilon J | H^e | nlj^N \Upsilon' J \rangle = \sum_k^{\text{четн.}} f_k(j^N \Upsilon \Upsilon' J) F^k(\lambda, \lambda), \quad (175)$$

$$f_k(j^N \Upsilon \Upsilon' J) = \frac{1}{2} [j]^2 \begin{pmatrix} j & k & j \\ -\frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} \end{pmatrix}^2 \left\{ [J]^{-1} \sum_{\Upsilon'' J''} (j^N \Upsilon J \| U^{(k)} \| j^N \Upsilon'' J'') \times \right. \\ \left. \times (j^N \Upsilon' J \| U^{(k)} \| j^N \Upsilon'' J'') - \delta(\Upsilon, \Upsilon') \frac{N}{2j+1} \right\}, \quad (176)$$

$$\langle nlj^N \Upsilon J | H^B | nlj^N \Upsilon' J \rangle = -4 [j]^2 \sum_k^{\text{нечет.}} \frac{f_k(j^N \Upsilon \Upsilon' J)}{k(k+1)} R^k(\lambda \lambda, \bar{\lambda} \bar{\lambda}), \quad (177)$$

где $\lambda \equiv nlj$. Черточка над λ означает, что в радиальном интеграле используется функция $Q_{nlj}(r)$, а в отсутствие черточки — берется функция $P_{nlj}(r)$. Матричные элементы обоих операторов выражаются через те же радиальные интегралы R^k :

$$F^k(\lambda_1, \lambda_2) = R^k(\lambda_1 \lambda_2, \lambda_1 \lambda_2) + R^k(\lambda_1 \bar{\lambda}_2, \lambda_1 \bar{\lambda}_2) + \\ + R^k(\bar{\lambda}_1 \lambda_2, \bar{\lambda}_1 \lambda_2) + R^k(\bar{\lambda}_1 \bar{\lambda}_2, \bar{\lambda}_1 \bar{\lambda}_2), \quad (178)$$

¹ Матричные и субматричные элементы относительно релятивистских волновых функций будем обозначать ($| \quad \rangle$) и ($\| \quad \|$).

$$R^k(\lambda_1 \lambda_2, \lambda_3 \lambda_4) = (l_1 l_3 k) (l_2 l_4 k) \times \\ \times \int_0^\infty \int f_{\lambda_1}(r_1) f_{\lambda_2}(r_2) \frac{r_1^k}{r_1^{k+1}} f_{\lambda_3}(r_1) f_{\lambda_4}(r_2) dr_1 dr_2. \quad (179)^*$$

Здесь $f_\lambda \equiv P_{nlj}(r)$; $f_{\bar{\lambda}} \equiv Q_{nl\bar{j}}(r)$; символ $(l_i l_j k)$ означает, что соответствующие параметры составляют триаду с четной суммой $l_i + l_j + k$.

Оператор $U^{(k)}$ выражается через единичные тензоры $u^{(k)}$ согласно (68). Субматричный элемент $u^{(k)}$ в релятивистском приближении определяется в следующем виде:

$$(j \| u^{(k)} \| j') = \delta(j, j') \{ j k j' \}. \quad (180)$$

Субматричный элемент оператора $U^{(k)}$ равен:

$$(j^N \gamma J \| U^{(k)} \| j^N \gamma' J') = N [J, J']^{1/2} \sum_{\bar{J} \bar{J}'} (-1)^{\bar{J}+j+J+k} \times \\ \times (j^N \gamma J \| j^{N-1} \bar{\gamma} \bar{J} j) (j^{N-1} \bar{\gamma} \bar{J} j \| j^N \gamma' J') \left\{ \begin{matrix} j & J & \bar{J} \\ J' & j & k \end{matrix} \right\}. \quad (181)$$

Следует отметить, что ненулевой вклад в матричный элемент (177) вносит лишь оператор магнитного взаимодействия (первый член в (172б)) [67, 48].

При $N=2j+1$ и $N=2j$ (176) сводится к виду:

$$f_k(j^{2j+1}) = -\frac{1}{2} [j]^2 \left(\begin{matrix} j & k & j \\ -\frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} \end{matrix} \right)^2, \quad k > 0, \quad (182)$$

$$f_k(j^{2j}) = -\frac{1}{2} (2j+1)(2j-1) \left(\begin{matrix} j & k & j \\ -\frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} \end{matrix} \right)^2, \quad k > 0. \quad (183)$$

Коэффициент f_0 диагонален и зависит только от N :

$$f_0(j^N) = \frac{N(N-1)}{2}. \quad (184)$$

Матричный элемент оператора электростатического взаимодействия между двумя подоболочками в релятивистском приближении тоже представляется в виде (118), только оболочки заменяются подоболочками, а nl на $nlj \equiv \lambda$. Коэффициенты при интегралах $F^k(\lambda_1, \lambda_2)$ и $G^k(\lambda_1, \lambda_2)$ равны:

$$f_k(j_1^{N_1} j_2^{N_2}) = (-1)^{J_1+J_2+J+J_1+J_2+1} [j_1, j_2] \left(\begin{matrix} j_1 & k & j_1 \\ -\frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} \end{matrix} \right) \left(\begin{matrix} j_2 & k & j_2 \\ -\frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} \end{matrix} \right) \times \\ \times \left\{ \begin{matrix} J_2' & J_2 & k \\ J_1 & J_1' & J \end{matrix} \right\} (j_1^{N_1} \gamma_1 J_1 \| U^{(k)} \| j_1^{N_1} \gamma_1' J_1') (j_2^{N_2} \gamma_2 J_2 \| U^{(k)} \| j_2^{N_2} \gamma_2' J_2'), \quad (185)$$

$$\begin{aligned}
g_k(j_1^{N_1} j_2^{N_2}) &= (-1)^{k+1+j_1+j_2+J'_1+J_2+J} [j_1, j_2] \begin{pmatrix} j_1 & k & j_2 \\ -\frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} \end{pmatrix}^2 \times \\
&\times \sum_x (-1)^x [x] \left\{ \begin{matrix} j_1 & j_2 & k \\ j_2 & j_1 & x \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} J'_2 & J_2 & x \\ J_1 & J'_1 & J \end{matrix} \right\} (j_1^{N_1} \gamma_1 J_1 \| U^{(x)} \| j_1^{N_1} \gamma'_1 J'_1) \times \\
&\times (j_2^{N_2} \gamma_2 J_2 \| U^{(x)} \| j_2^{N_2} \gamma'_2 J'_2). \quad (186)
\end{aligned}$$

Релятивистский интеграл G^h , как и F^h (178), выражается через интегралы R^h :

$$G^k(\lambda_1, \lambda_2) = [1 + \Pi(\lambda_i, \bar{\lambda}_i)] [R^k(\lambda_1 \lambda_2, \lambda_2 \lambda_1) + R^k(\lambda_1 \bar{\lambda}_2, \lambda_2 \bar{\lambda}_1)]. \quad (187)$$

Оператор $\Pi(\lambda_i, \bar{\lambda}_i)$ производит замену $\lambda_i \leftrightarrow \bar{\lambda}_i$.

Те же коэффициенты f_k (только с нечетными k) и g_k входят и в выражение для матричного элемента оператора H^B :

$$\begin{aligned}
&(n_1 l_1 j_1^{N_1} \gamma_1 J_1 n_2 l_2 j_2^{N_2} \gamma_2 J_2 J | H^B | n_1 l_1 j_1^{N_1} \gamma'_1 J'_1 n_2 l_2 j_2^{N_2} \gamma'_2 J'_2 J) = \\
&= (-1)^{-j_1-j_2+l_1+l_2} \sum_{\substack{\text{нечет.} \\ k}} \frac{4}{k(k+1)} [j_1, j_2] f_k(j_1^{N_1} j_2^{N_2}) R^k(\lambda_1 \lambda_2, \bar{\lambda}_1 \bar{\lambda}_2) - \\
&- \sum_k g_k(j_1^{N_1} j_2^{N_2}) [1 + \Pi(\lambda_i, \bar{\lambda}_i)] \left\{ \frac{k(k+1)}{2} \left[\frac{1}{2k+3} R^{k+1}(\lambda_1 \lambda_2, \bar{\lambda}_2 \lambda_1) - \right. \right. \\
&- \frac{1}{2k+3} R^{k+1}(\bar{\lambda}_1 \lambda_2, \lambda_2 \bar{\lambda}_1) - \frac{1}{2k-1} R^{k-1}(\lambda_1 \lambda_2, \bar{\lambda}_2 \bar{\lambda}_1) + \\
&+ \frac{1}{2k-1} R^{k-1}(\bar{\lambda}_1 \lambda_2, \lambda_2 \bar{\lambda}_1) \left. \right] + (-1)^{l_1+j_2+1/2} \frac{1}{4} [(-1)^{j_1+j_2+k} [j_1] + [j_2]] \times \\
&\times \left[\frac{3}{2k+3} R^{k+1}(\bar{\lambda}_1 \lambda_2, \lambda_2 \bar{\lambda}_1) - \frac{3}{2k-1} R^{k-1}(\bar{\lambda}_1 \lambda_2, \lambda_2 \bar{\lambda}_1) + R_1^{k+1}(\lambda_1 \lambda_2, \bar{\lambda}_2 \bar{\lambda}_1) - \right. \\
&- R_2^{k+1}(\lambda_1 \lambda_2, \bar{\lambda}_2 \bar{\lambda}_1) - R_1^{k-1}(\lambda_1 \lambda_2, \bar{\lambda}_2 \bar{\lambda}_1) + R_2^{k-1}(\lambda_1 \lambda_2, \bar{\lambda}_2 \bar{\lambda}_1) \left. \right] + \\
&+ \frac{1}{8k(k+1)} [(-1)^{j_1+j_2+k} [j_1] + [j_2]]^2 \left[\frac{k(k+3)}{2k+3} (R^{k+1}(\lambda_1 \lambda_2, \bar{\lambda}_2 \bar{\lambda}_1) + \right. \\
&+ R^{k+1}(\bar{\lambda}_1 \lambda_2, \lambda_2 \bar{\lambda}_1)) + 2(R^k(\lambda_1 \lambda_2, \bar{\lambda}_2 \bar{\lambda}_1) + R^k(\bar{\lambda}_1 \lambda_2, \lambda_2 \bar{\lambda}_1)) - \\
&- \frac{(k-2)(k+1)}{2k-1} (R^{k-1}(\lambda_1 \lambda_2, \bar{\lambda}_2 \bar{\lambda}_1) + R^{k-1}(\bar{\lambda}_1 \lambda_2, \lambda_2 \bar{\lambda}_1)) \left. \right] \left. \right\}. \quad (188)
\end{aligned}$$

Интегралы R_1^k , R_2^k отличаются от R^h тем, что в них интегрирование по r_1 , r_2 проводится не по всей области их значений, а ограничивается условием $r_1 < r_2$ для R_1^k и $r_1 > r_2$ для R_2^k .

Если одна из подболочек заполнена, то коэффициенты f_k с $k > 0$

$$f_k(j_1^{2j_1+1} j_2^{N_2}) = \delta(k, 0) \delta(\gamma_2 J_2, \gamma'_2 J'_2) [j_1] N_2 \quad (189)$$

и прямая часть матричного элемента (188) исчезают. Тогда обменное кулоновское и брейтовское взаимодействия вносят вклад только в полную энергию:

$$g_k(j_1^{2j_1+1} j_2^{N_2}) = -\delta(\gamma_2 J_2, \gamma'_2 J'_2) N_2 [j_1] \begin{pmatrix} j_1 & k & j_2 \\ -\frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} \end{pmatrix}^2. \quad (190)$$

Следовательно, в релятивистском приближении энергии уровней определяются кулоновским и брейтовским взаимодействиями между открытыми подболочками и внутри них. Брейтовская энергия представляет собой лишь поправку к электростатической энергии, поэтому она не учитывается в средней энергии подконфигурации с фиксированным распределением электронов по подболочкам (одноконфигурационной jj -средней энергии), получаемой тем же методом, что и (137):

$$\begin{aligned} \bar{E}(K) = & \sum_i N_i I(\lambda_i) + \\ & + \sum_i \frac{N_i(N_i-1)}{2} \left[F^0(\lambda_i, \lambda_i) - \frac{2j_i+1}{2j_i} \sum_{k>0} \begin{pmatrix} j_i & k & j_i \\ -\frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} \end{pmatrix}^2 F^k(\lambda_i, \lambda_i) \right] + \\ & + \sum_{i<p} N_i N_p \left[F^0(\lambda_i, \lambda_p) - \sum_k \begin{pmatrix} j_i & k & j_p \\ -\frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} \end{pmatrix}^2 G^k(\lambda_i, \lambda_p) \right]. \end{aligned} \quad (191)$$

Если в этом выражении произвести варьирование функций P , Q с учетом условия

$$\int [P_{n'lj}(r) P_{n'lj}(r) + Q_{n'lj}(r) Q_{n'lj}(r)] dr = \delta(n, n'), \quad (192)$$

следующего из требования ортонормированности одноэлектронных волновых функций, то получаются релятивистские уравнения Дирака—Фока для расчета функций $P_\lambda(r)$ и $Q_\lambda(r)$ [67]:

$$\begin{aligned} \left(\frac{d}{dr} + \frac{\kappa}{r} \right) P_\lambda(r) = & \frac{1}{c} [2c^2 - \varepsilon_{\lambda, \lambda} - Y_\lambda(r)] Q_\lambda(r) - \\ - X_\lambda^P(r) - & \frac{1}{c} \sum_{\lambda' (\neq \lambda)} N_{\lambda'} \varepsilon_{\lambda, \lambda'} Q_{\lambda'}(r) \delta(\kappa, \kappa'), \end{aligned} \quad (193)^*$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{d}{dr} - \frac{\kappa}{r} \right) Q_\lambda(r) = & \frac{1}{c} [\varepsilon_{\lambda, \lambda} + Y_\lambda(r)] P_\lambda(r) + \\ + X_\lambda^Q(r) + & \frac{1}{c} \sum_{\lambda' (\neq \lambda)} N_{\lambda'} \varepsilon_{\lambda, \lambda'} P_{\lambda'}(r) \delta(\kappa, \kappa'). \end{aligned} \quad (194)^*$$

Здесь $\lambda \equiv nlj$, $\bar{\lambda} \equiv n\bar{l}\bar{j}$, а потенциальная и обменная функции определены следующим образом:

$$Y_{\lambda}(r) = \frac{1}{r} \left\{ -Z + \sum_{\lambda'} [N_{\lambda'} - \delta(\lambda, \lambda')] [Y_{\lambda, \lambda'}^0(r) + Y_{\bar{\lambda}, \bar{\lambda}'}^0(r)] - \right. \\ \left. - \sum_{k>0} (N_{\lambda} - 1) \frac{2j+1}{2j} \begin{pmatrix} j & j & k \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \end{pmatrix}^2 (jjk) [Y_{\lambda, \lambda}^k(r) + Y_{\bar{\lambda}, \bar{\lambda}}^k(r)] \right\}, \quad (195)^*$$

$$X_{\lambda}^P(r) = -\frac{1}{rc} \sum_{\lambda'(\neq \lambda)} N_{\lambda'} \sum_k \begin{pmatrix} j & j' & k \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \end{pmatrix}^2 \times \\ \times (jj'k) [Y_{\lambda, \lambda'}^k(r) + Y_{\bar{\lambda}, \bar{\lambda}'}^k(r)] Q_{\bar{\lambda}'}(r), \quad (196)^*$$

$$X_{\lambda}^Q(r) = -\frac{1}{rc} \sum_{\lambda'(\neq \lambda)} N_{\lambda'} \sum_k \begin{pmatrix} j & j' & k \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \end{pmatrix}^2 \times \\ \times (jj'k) [Y_{\lambda, \lambda'}^k(r) + Y_{\bar{\lambda}, \bar{\lambda}'}^k(r)] P_{\lambda'}(r). \quad (197)^*$$

$Y_{\lambda, \lambda'}^k(r)$ — интегральная функция типа (107), а $Y_{\bar{\lambda}, \bar{\lambda}'}^k(r)$ — такая же функция, но относительно радиальных функций $Q_{\bar{n}\bar{l}\bar{j}}(r)$; $\varepsilon_{\lambda, \lambda'}$ — множитель Лагранжа ($-\varepsilon_{\lambda, \lambda} \equiv -\varepsilon_{\lambda}$ имеет смысл одноэлектронной энергии, из которой исключена энергия покоя электрона).

Наряду с (193)—(194) используются уравнения Дирака—Фока для средней энергии комплекса релятивистских подконфигураций [70], получаемые при варьировании энергии

$$\bar{E}(K) = g(K)^{-1} \sum_{K_j \in K} g(K_j) \bar{E}(K_j) \quad \left(g(K) = \sum_{K_j \in K} g(K_j) \right), \quad (198)$$

(K_j — подконфигурация, соответствующая нерелятивистской конфигурации K , $g(K_j)$ — ее статвес), а также уравнения для фиксированного значения полного момента J [71].

Следует отметить, что применение вариационного принципа к функционалам (191) или (198) не является строго обоснованным [68, 72, 73]. Это связано с существованием для уравнения Дирака и обобщающего его уравнения Дирака—Фока не только дискретного спектра собственных значений одноэлектронной энергии ($-2mc^2 < \varepsilon_{\lambda} < 0$) и непрерывного спектра ($\varepsilon_{\lambda} > 0$), но также второго континуума ($\varepsilon_{\lambda} < -2mc^2$).

Чтобы исключить возможность спонтанного перехода взаимодействующих электронов в состояния с отрицательной энергией $\varepsilon_{\lambda} < -2mc^2$, Дирак предположил, что все эти состояния обычно заняты электронами, а их континуум представляет собой ненаблюдаемый вакуум, наблюдается лишь вакансия в нем — позитрон.

Так как при выводе уравнений Дирака—Фока запрет на такие переходы не учитывается, то уравнения содержат нефизические решения, описывающие атом как нестабильную систему. Более строгий подход требует заменить в функционале $\int \Psi^* H \Psi d\tau$ оператор двухэлектронного типа H^e оператором $\Lambda_+ H^e \Lambda_+$, где Λ_+ — оператор проектирования на одноэлектронные состояния с положительной полной энергией $\epsilon_\lambda + mc^2 > 0$, однако это существенно усложняет уравнения. Практически нефизические решения исключаются самим итерационным методом решения обычных уравнений Дирака—Фока, так как исходные волновые функции для каждой итерации образуются из правильных решений предыдущей итерации [68].

Одноконфигурационное релятивистское приближение в основном используется для описания свойств внутренних электронов в случае конфигураций с одной внутренней вакансией, когда не происходит смешивания релятивистских конфигураций, соответствующих одной и той же нерелятивистской конфигурации.

1.7. Приближенный учет релятивистских эффектов

Из-за сложности релятивистского метода по сравнению с нерелятивистским, особенно для конфигураций с открытыми оболочками, когда необходимо принимать во внимание смешивание квазивырожденных релятивистских конфигураций, а также из-за необходимости использования в релятивистском методе jj -связи даже внутри оболочек, где она часто не является реалистичной, целесообразно релятивистские эффекты учитывать, где это возможно, приближенно, исходя из нерелятивистской модели.

Нерелятивистское и релятивистское приближения можно сочетать, используя преимущества каждого из них, методом эффективного или эквивалентного оператора [74, 75]. Для релятивистского оператора O^r находится эффективный оператор O^e , матричный элемент которого относительно нерелятивистских волновых функций равен матричному элементу O^r относительно релятивистских функций:

$$\langle \gamma | O^r | \gamma \rangle = \langle \gamma | O^e | \gamma \rangle. \quad (199)$$

Выражение для эффективного оператора взаимодействия Брейта было получено в [74], оно содержит двухэлектронные операторы типа $[a^\dagger \times \tilde{a}]^{(k_1 k_2 k)} \cdot [a^\dagger \times \tilde{a}]^{(k'_1 k'_2 k)}$ (орбитальный и спиновой ранги связаны в общий ранг), $6j$ - и $9j$ -коэффициенты и релятивистские радиальные интегралы.

Если в выражении для эффективного оператора оставить только член с $k_2 = k'_2 = 0$, соответствующий классическому кулоновскому отталкиванию, и сократить число релятивистских интегралов при помощи приближенных соотношений между ними, то можно получить простые формулы для эффективных интегралов —

линейных комбинаций релятивистских интегралов, соответствующих нерелятивистским интегралам [76]:

$$X^k(nl, n'l') = \frac{\sum_{jj'} g(j, j') X^k(nlj, n'l'j')}{\sum_{jj'} g(j, j')}, \quad X^k = F^k, G^k. \quad (200)$$

При $nl = n'l'$ суммирование по j, j' ограничивается условием $j \leq j'$. $g(j, j')$ — статистический множитель

$$g(j, j') = \begin{cases} j(2j+1), & \text{если } n = n', l = l', j = j', \\ (2j+1)(2j'+1) & \text{в остальных случаях.} \end{cases} \quad (201)$$

Соотношения (200) дополняют аналогичные выражения для интеграла $I(nl)$ и постоянной ζ_{nl} [76, 77]

$$I(nl) = (4l+2)^{-1} \sum_j (2j+1) I(nlj), \quad (202)$$

$$\zeta_{nl} = \frac{2}{2l+1} \frac{1}{\mathcal{N}} [\bar{E}^{rel}(K_h) - \bar{E}^{rel}(K_1)], \quad (203)$$

где K_1 и K_h обозначают энергетически низшую и высшую из подконфигураций, а

$$\mathcal{N} = \begin{cases} N & \text{для } 1 \leq N \leq 2l, \\ 2l & \text{для } 2l+1 \leq N \leq 2l+2, \\ 4l+2-N & \text{для } 2l+1 \leq N \leq 4l+2. \end{cases} \quad (204)$$

В (200), (202) и (203) все релятивистские интегралы необходимо рассчитывать с одинаковыми волновыми функциями. Если имеются другие открытые оболочки, то $\bar{E}^{rel}$ в (203) усредняется по ним. Соотношения, подобные (200)–(202), были получены также в [77] путем сравнения средних значений нерелятивистских и релятивистских матричных элементов.

Вышеприведенные соотношения позволяют уточнять нерелятивистские расчеты путем замены в матричных элементах нерелятивистских интегралов эффективными релятивистскими интегралами.

Более последовательный метод учета релятивистских поправок — их расчет в первом порядке теории возмущений относительно нерелятивистских волновых функций. Операторы поправок получают из релятивистского уравнения для двухэлектронной системы

$$E = \int \Psi^* (H^D + H^e + H^B) \Psi d\tau, \quad (205)$$

если малую компоненту одноэлектронной четырехкомпонентной функции приближенно выразить через большую компоненту и в

разложении матричного элемента оставить члены до порядка $(v/c)^2$ включительно [78]. (Для электрона в водородоподобном атоме $\langle v^2/c^2 \rangle = (Z\alpha/n)^2$, поэтому релятивистские эффекты будут учитываться так же, как и исходным оператором (172), с точностью $(Z\alpha)^2$.) После некоторых преобразований из (205) выделяются, кроме нерелятивистского гамильтониана, операторы: H^m — учитывающий зависимость массы электрона от скорости, H^{so} — оператор спин-орбитального взаимодействия в поле ядра (125) и H^d — так называемый дарвиновский член:

$$H^m = -\frac{1}{8m^3 c^2} \sum_i \mathbf{p}_i^4; \quad H^d = \frac{Z\pi e^2 \hbar^2}{2m^2 c^2} \sum_i \delta(\mathbf{r}_i). \quad (206)$$

В том же приближении брейтовский оператор H^B преобразуется в сумму

$$H^B \rightarrow H^{soo} + H^{oo} + H^{ss} + H^{sc} + H^c \quad (207)$$

операторов двухэлектронного типа, приближенно описывающих магнитные взаимодействия и запаздывание электромагнитного поля. Отдельные члены представляют операторы: H^{soo} — «спин—чужая орбита», H^{oo} — «орбита—орбита», H^{ss} — спин-спинового взаимодействия, H^c и H^{sc} — контактного и спин-контактного взаимодействий. Они выражаются через импульсы электронов, их спиновые моменты и вектор расстояния между электронами [54, 39]. В форме неприводимых тензоров эти операторы приведены, например, в [48]. Учет матричных элементов этих операторов, а также H^d и H^m в матрице энергии относительно функций Хартри—Фока называется методом Хартри—Фока—Паули.

Среди релятивистских поправок по величине выделяются матричные элементы операторов H^m и H^d , однако они не зависят от многоэлектронных квантовых чисел и изменяют только полную энергию конфигурации (вклады от отдельных электронов аддитивны):

$$\langle nl^N \gamma | H^m | nl^N \gamma' \rangle = \delta(\gamma, \gamma') \frac{\hbar^4}{8m^3 c^2} N \{ I''(nl|0) + \\ + 2I(l+1)I'(nl|-2) + I(l+1)[I(l+1)-6]I(nl|-4) \}, \quad (208)$$

$$\langle nl^N \gamma | H^d | nl^N \gamma' \rangle = \delta(\gamma, \gamma') \frac{Z\hbar^2 \pi e^2}{2m^2 c^2} \rho(nl^N|0). \quad (209)$$

Здесь использованы обозначения:

$$I(nl|\beta) = \int_0^\infty r^\beta P_{nl}^2(r) dr, \quad I'(nl|\beta) = \int_0^\infty r^\beta \left(\frac{dP_{nl}(r)}{dr} \right)^2 dr, \\ I''(nl|0) = \int_0^\infty \left(\frac{d^2 P_{nl}(r)}{dr^2} \right)^2 dr. \quad (210)$$

ϱ — плотность вероятности нахождения электронов в ядре, которая в нерелятивистском приближении не равна нулю только для s -электронов

$$\rho(ns^N | 0) = \frac{N}{4\pi} \left(\frac{P_{ns}(r)}{r} \right)_{r=0}^2. \quad (211)$$

Собственное значение оператора H^d положительное, а H^m — отрицательное, и они для s -электронов частично компенсируют друг друга.

Матричные элементы операторов H^c , H^{sc} и H^{oo} , как и оператора электростатического взаимодействия, не зависят от полного момента J и уточняют положения термов. Матричные элементы операторов обоих контактных (содержащих $\delta(\mathbf{r}_{ij})$) взаимодействий отличаются лишь постоянным множителем [48]. Их спин-угловая часть та же, что и в случае оператора электростатического взаимодействия, поэтому эти поправки учитываются просто путем изменения интегралов F^k и G^k :

$$F^k(nl, nl) \rightarrow F^k(nl, nl) + \delta(v, v') [k] R_2(nl, nl), \quad (212)$$

$$X^k(n_1 l_1, n_2 l_2) \rightarrow X^k(n_1 l_1, n_2 l_2) + [k] R_2(n_1 l_1, n_2 l_2), \quad X = F, G, \quad (213)$$

где

$$R_2(n_1 l_1, n_2 l_2) = \frac{\alpha^2}{4} \int_0^\infty r^{-2} P_{n_1 l_1}^2(r) P_{n_2 l_2}^2(r) dr. \quad (214)^*$$

Однооболочечный матричный элемент оператора H^{oo} выражается в следующем виде

$$\begin{aligned} \langle nl^N \gamma v LS | H^{oo} | nl^N \gamma' v' LS \rangle &= -\delta(v, v') l(l+1)(2l+1) \times \\ &\times \sum_{k=0}^{2l-2} \frac{4(2k+1)(2k+3)}{k+2} \left\{ \begin{matrix} k & 1 & k+1 \\ l & l & l \end{matrix} \right\}^2 \langle l || C^{(k)} || l \rangle^2 M^k(nl, nl) \times \\ &\times \left[[L, S]^{-1} \sum_{\gamma'' v'' L''} \langle l^N \gamma v LS || U^{(k+1)} || l^N \gamma'' v'' L'' S \rangle \times \right. \\ &\times \left. \langle l^N \gamma' v' LS || U^{(k+1)} || l^N \gamma'' v'' L'' S \rangle - \delta(\gamma \gamma') \delta(v, v') N [L]^{-1} \right], \end{aligned} \quad (215)$$

$$M^k(nl, n' l') = \frac{\alpha^2}{4} \int_0^\infty r^{-k-3} P_{nl}^2(r) \int_0^r r_1^k P_{n' l'}^2(r_1) dr_1. \quad (216)^*$$

Взаимодействие «орбита—орбита» между оболочками слабее, чем внутри оболочки, поэтому в расчетах обычно опускается.

Матричные элементы остальных двух членов H^{soo} и H^{ss} в разложении брейтовского оператора зависят от J и уточняют положения уровней энергии. Основная часть взаимодействия «спин—чужая орбита» (взаимодействие открытой оболочки с заполненными и часть взаимодействия внутри открытой оболочки) имеет

такую же спин-угловую зависимость, как и простое спин-орбитальное взаимодействие, и может быть учтено при использовании уточненного выражения для постоянной спин-орбитального взаимодействия [52]:

$$\zeta_{nl} = \frac{Z\alpha^2}{2} \langle nl | r^{-3} | nl \rangle + \sum_{n'l'} \zeta_{nl, n'l'} + \zeta'_{nl}. \quad (217)^*$$

$\zeta_{nl, n'l'}$ — вклад от взаимодействия с заполненной оболочкой $n'l'$, поэтому суммирование проводится лишь по заполненным оболочкам. Итак,

$$\begin{aligned} \zeta_{nl, n'l'} = & -4(2l'+1)M^0(nl, n'l') + 6 \sum_k \langle l \| C^{(k)} \| l' \rangle^2 \times \\ & \times \left\{ 2(2k+1) \left[(2k+3) \begin{Bmatrix} l & k+1 & l' \\ k & l & 1 \end{Bmatrix}^2 N^k(nl, n'l') - (2k-1) \times \right. \right. \\ & \times \left. \begin{Bmatrix} l & k-1 & l' \\ k & l & 1 \end{Bmatrix}^2 N^{k-2}(nl, n'l') \right] + \left[\frac{k(k+1)(2k+1)}{l(l+1)(2l+1)} \right]^{1/2} \begin{Bmatrix} l & k & l' \\ k & l & 1 \end{Bmatrix} \times \\ & \times [(k-1)N^{k-2}(nl, n'l') - (k+2)N^k(nl, n'l') + 2K^k(nl, n'l') + \\ & \left. + (l+l'+1)(l-l')(k^{-1}N^{k-2}(nl, n'l') - (k+1)^{-1}N^k(nl, n'l')) \right] \right\}. \quad (218) \end{aligned}$$

Здесь M^0 — интеграл магнитного взаимодействия прямого типа (216), а N^k и K^k — интегралы обменного типа:

$$N^k(nl, n'l') = \frac{\alpha^2}{4} \int_0^\infty r^{-k-3} P_{nl}(r) P_{n'l'}(r) dr \int_0^r r_1^k P_{nl}(r_1) P_{n'l'}(r_1) dr_1, \quad (219)^*$$

$$\begin{aligned} K^k(nl, n'l') = & \frac{\alpha^2}{4} \int_0^\infty r^{-2} \frac{dP_{nl}(r)}{dr} P_{n'l'}(r) dr \times \\ & + \left[r^{-k} \int_0^r r_1^k P_{nl}(r_1) P_{n'l'}(r_1) dr_1 + r^{k+1} \int_r^\infty r_1^{-k-1} P_{nl}(r_1) P_{n'l'}(r_1) dr_1 \right]. \quad (220)^* \end{aligned}$$

Коэффициенты при интегралах в $\zeta_{nl, n'l'}$ табулированы в [52]. ζ'_{nl} соответствует одноэлектронной части взаимодействия «спин—чужая орбита» внутри nl^N -оболочки:

$$\zeta'_{np} = (3-2N)M^0(np, np), \quad (221)$$

$$\zeta'_{nd} = (3-2N)M^0(nd, nd) + \frac{6}{7} M^2(nd, nd), \quad (222)$$

$$\zeta'_{nf} = (3-2N)M^0(nf, nf) + M^2(nf, nf) + \frac{5}{11} M^4(nf, nf). \quad (223)$$

Остальной частью взаимодействия «спин—чужая орбита», так же как и сравнительно слабым спин-спиновым взаимодействием, обычно в расчетах энергии пренебрегают.

Метод Хартри—Фока—Паули позволяет достаточно эффективно учитывать релятивистские эффекты для энергий связи электронов промежуточных оболочек и энергий переходов в эти оболочки [79]. В тяжелых атомах он оказывается неточным не только для глубоких внутренних оболочек, но и для внешних d - и f -электронов. Волновые функции этих электронов мало проникают в область ядра, поэтому прямые релятивистские эффекты для них малы, однако релятивистское сжатие волновых функций внутренних, особенно s -электронов, приводит к уменьшению эффективного заряда ядра для внешних d - и f -электронов [73, 80]. Этот вторичный релятивистский эффект может быть учтен лишь при помощи релятивистских волновых функций.

Для глубоких оболочек в тяжелых атомах существенными становятся релятивистские эффекты, не учитываемые брейтовским оператором, — взаимодействие электрона с собственным радиационным полем и поляризация вакуума (они оба часто называются лэмбовским сдвигом). Электрон излучает и поглощает виртуальные фотоны, что приводит к изменению его энергии (поправка называется собственной энергией электрона) и появлению аномального магнитного момента. Кроме того, вокруг электрона в вакууме возникают виртуальные электронно-позитронные пары. Ядро атома притягивает электроны и отталкивает виртуальные позитроны, происходит так называемая поляризация вакуума, что является причиной экранировки поля ядра.

В обычно используемой одноэлектронной модели эти поправки к энергии электрона представляются в виде ряда по степеням $Z\alpha$. Для одного nlj -электрона общая поправка, содержащая члены низшего порядка, имеет выражение [81, 82]:

$$\Delta E_{nlj} = \frac{4Z^4 \alpha^5 mc^2}{3\pi n^3} \left\{ A_{40} + A_{41} \ln(Z\alpha)^{-2} + A_{50} Z\alpha + \right. \\ \left. + (Z\alpha)^2 [A_{62} \ln^2(Z\alpha)^{-2} + A_{61} \ln(Z\alpha)^{-2} + A_{60} + O(Z\alpha)] + \right. \\ \left. + \frac{\alpha}{\pi} [B_{40} + O(Z\alpha)] + O\left(\frac{\alpha^2}{\pi^2}\right) \right\} + \Delta E_m + \Delta E_r. \quad (224)$$

Постоянные A_{mn} состоят из слагаемых, обусловленных собственной энергией электрона (SE), магнитным моментом (MM) и поляризацией вакуума (VP):

$$A_{mn} = A_{mn}^{SE} + A_{mn}^{VP} + A_{mn}^{MM}. \quad (225)$$

Члены низшего порядка по $Z\alpha$ равны:

$$A_{40}^{SE} = \ln \left[\frac{(Z\alpha)^2 Ry}{\Delta \epsilon_{nl}} \right] + \frac{11}{24} \delta(l, 0), \quad A_{40}^{VP} = -\frac{1}{5} \delta(l, 0), \quad (226)$$

$$A_{40}^{MM} = -\frac{3}{8\pi(2l+1)}, \quad B_{40} = 0,6505 \delta(l, 0) - 0,2464 \frac{1}{\pi(2l+1)}, \quad (227)$$

где Ry — ридберг, равный половине а. е. энергии; κ — квантовое число (168); $\Delta\epsilon_{nl}$ — средняя энергия возбуждения Бете, происходящая от перенормировки нерелятивистской собственной энергии электрона [54, 82]; ΔE_m и ΔE_r — поправки, обусловленные конечной массой и конечным объемом ядра. Выражения для этих поправок, так же как и для A_{m1} , приведены, например, в [82].

При больших Z сходимость ряда для ΔE_{nlj} ухудшается, поэтому следует проводить суммирование по бесконечному ряду поправок [83].

Результаты расчета собственной энергии электронов для $n \leq 2$ и $10 \leq Z \leq 110$ с водородоподобными функциями табулированы в [83]. Они используются и для многоэлектронных атомов путем замены $Z \rightarrow Z^*$ и суммирования по вкладам от отдельных электронов [84, 85]. Поправка от поляризации вакуума составляет примерно 20% собственной энергии [84, 86], но имеет обратный — отрицательный — знак и частично компенсирует радиационную поправку. В качестве примера можно указать, что весь лэмбовский сдвиг в случае Hg составляет: —157 эВ для энергии связи $1s$ -электрона, —22 эВ — для $2s$ - и —2 эВ для $2p_{1/2}$ -электронов.

При проведении точных релятивистских расчетов энергий внутренних электронов в тяжелых атомах также следует в первом порядке теории возмущений учитывать зависимость энергии от частоты виртуального фотона, определяемую разностью взаимодействий (171) и (172). (Матричные элементы оператора H^{rel} имеют такие же спин-угловые части, как и оператора H^B , отличаются лишь радиальные интегралы [87, 48].) Эта поправка в Hg составляет: 6 эВ для I_{1s} , —0,5 эВ для I_{2s} и —0,08 эВ для $I_{2p_{1/2}}$ [86].

1.8. Взаимодействие атома с электромагнитным полем.

Операторы радиационных переходов

Гамильтониан системы атом+излучение складывается из членов, соответствующих гамильтонианам атома, свободного электромагнитного поля и взаимодействия между ними. Оператор взаимодействия N -электронной системы с полем при использовании кулоновской калибровки поля ($\text{div } \mathbf{A} = 0$, $\varphi = 0$) имеет выражение [50, 78]:

$$H' = -\frac{e}{c} \sum_{i=1}^N \int \mathbf{j}_i(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (228)$$

где $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ — векторный, а $\varphi(\mathbf{r})$ — скалярный потенциал электромагнитного поля. Дираковская плотность потока электрона i в точке $\mathbf{r}$:

$$\mathbf{j}_i(\mathbf{r}) = c \alpha_i \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}), \quad (229)$$

где α_i — матрица Дирака (166). Суммирование в (228) проводится по всем электронам атома. Подставляя (229) в (228), находим:

$$H' = -e \sum_i \alpha_i \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}_i). \quad (230)$$

Оператор взаимодействия в нерелятивистском приближении получается подстановкой в (228) нерелятивистской аппроксимации для $\mathbf{j}_i(\mathbf{r})$ [50] или, более просто, путем замены в гамильтониане атома (91) импульса электрона $\mathbf{p}_i$ на $\mathbf{p}_i - \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}_i)$ и выделения из H члена, описывающего взаимодействие с полем:

$$H' = -\frac{e}{2mc} \sum_i [\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}_i) + \mathbf{A}(\mathbf{r}_i) \cdot \mathbf{p}_i] + \frac{e^2}{2mc^2} \sum_i \mathbf{A}(\mathbf{r}_i)^2. \quad (231)$$

В случае кулоновской калибровки операторы $\mathbf{p}$ и $\mathbf{A}$ коммутируют между собой, поэтому

$$H' = H'_1 + H'_2, \quad H'_1 = -\frac{e}{mc} \sum_i \mathbf{p}_i \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}_i), \quad H'_2 = \frac{e^2}{2mc^2} \sum_i \mathbf{A}(\mathbf{r}_i)^2. \quad (232)$$

В атомных единицах $\frac{e}{mc}$ равно малому параметру α . Это позволяет рассматривать процессы, происходящие при взаимодействии атома с электромагнитным полем, при помощи теории возмущений.

Векторный потенциал $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$ можно представить в виде разложения по плоским волнам:

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\rho=1}^2 \hat{\epsilon}_{\mathbf{k}\rho} \{ a_{\mathbf{k}\rho} e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} + a_{\mathbf{k}\rho}^* e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} \}, \quad (233)$$

где ω — циклическая частота, а $\mathbf{k}$ — волновой вектор, компоненты которого при граничных условиях периодичности поля (в используемом «простейшем» варианте — на гранях куба объемом V) принимают дискретный ряд значений. $\hat{\epsilon}_{\mathbf{k}1}$ и $\hat{\epsilon}_{\mathbf{k}2}$ — единичные векторы поляризации фотона ($\hat{\epsilon}_{\mathbf{k}1} \perp \hat{\epsilon}_{\mathbf{k}2}$ и оба они перпендикулярны волновому вектору $\mathbf{k}$). $a_{\mathbf{k}\rho}^*$ и $a_{\mathbf{k}\rho}$ с точностью до постоянной равны соответственно операторам рождения и уничтожения фотона с волновым вектором $\mathbf{k}$ и поляризацией ρ . Их матричные элементы отличны от нуля только между состояниями поля, в которых число квантов $n_{\mathbf{k}\rho}$ отличается на единицу (начальное состояние указывается справа),

$$\langle n_{\mathbf{k}\rho} - 1 | a_{\mathbf{k}\rho} | n_{\mathbf{k}\rho} \rangle = \left[\frac{2\pi c^2 \hbar n_{\mathbf{k}\rho}}{\omega V} \right]^{1/2}, \quad (234)$$

$$\langle n_{\mathbf{k}\rho} + 1 | a_{\mathbf{k}\rho}^* | n_{\mathbf{k}\rho} \rangle = \left[\frac{2\pi c^2 \hbar (n_{\mathbf{k}\rho} + 1)}{\omega V} \right]^{1/2}. \quad (235)$$

Таким образом, в первом порядке теории возмущений оператор H'_1 , линейный по A , описывает однофотонные переходы, а H'_2 , содержащий A и параметр малости во второй степени, — двухфотонные переходы (они определяются также оператором H'_1 , но уже во втором порядке теории возмущений).

Вероятность перехода системы атом+излучение в единицу времени из начального состояния i в интервал конечных состояний непрерывного спектра $f, f+df$ в первом порядке теории возмущений описывается выражением [56]

$$dW_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} |M_{fi}|^2 \delta(E_i - E_f) df. \quad (236)$$

E_i и E_f — полные энергии всей системы в начальном и конечном состояниях. M_{fi} — амплитуда процесса, равная матричному элементу оператора перехода при $t=0$

$$M_{fi} = \langle f | H'(0) | i \rangle. \quad (237)$$

Волновые функции конечного состояния в (236) должны быть нормированы на δ -функцию в f -пространстве. Выражения (236), (237) остаются в силе и в релятивистском приближении.

Если в конечном состоянии представляет интерес лишь энергия системы, то (236) можно проинтегрировать по значениям остальных параметров df' этого состояния, после чего оно преобразуется в формулу:

$$dW_{i \rightarrow E} = \frac{2\pi}{\hbar} |M_{Ei}|^2 \delta(E_i - E) \rho(E) dE, \quad E \equiv E_f. \quad (238)$$

Здесь введено обозначение

$$\int |M_{fi}|^2 df' = |M_{Ei}|^2 \rho(E), \quad df = df' dE, \quad (239)$$

где $\rho(E)$ — плотность конечных состояний.

Пусть в процессе появляется свободный электрон (например, происходит фотоионизация атома). Тогда

$$df \equiv d\mathbf{q} = dq_x dq_y dq_z = q^2 dq d\Omega_q. \quad (240)$$

$\mathbf{p} = \hbar \mathbf{q}$ — импульс, а $\mathbf{q}$ — волновой вектор электрона. Волновая функция электрона нормируется на $\delta(\mathbf{q} - \mathbf{q}')$.

Если в конечном состоянии возникает фотон, то, имея в виду, что электромагнитное поле рассматривается в кубе объемом V , имеем

$$df = \frac{V}{(2\pi)^3} d\mathbf{k}. \quad (241)$$

В случае, когда в конечном состоянии появляется и фотон, и свободный электрон (например, эффект Комптона), df равно произведению (240) на (241). Аналогично находится df , когда в процессе появляются два свободных электрона.

Формула (238) пригодна также для описания фотовозбуждения атома из основного состояния в состояние дискретного спектра, имеющее некоторую естественную ширину, которая определяется его радиационным временем жизни. Тогда плотность состояний $\rho(E)$ описывается лоренцевой функцией (разд. 9.1). (Если и начальный уровень имеет ненулевую радиационную ширину, то (238) следует умножить также на плотность начальных состояний $\rho(E')$ и dE' .) При интегрировании (238) по энергии получается выражение для полной вероятности возбуждения атома из состояния γ в состояние γ' :

$$W_{\gamma \rightarrow \gamma'}^{ex} = \frac{2\pi}{\hbar} |M_{\gamma' n_{kr}-1, \gamma n_{kr}}|^2. \quad (242)$$

В случае обратного процесса — излучения фотона при переходе атома между состояниями дискретного спектра — вероятность содержит плотность состояний фотона в конечном состоянии (241). Вероятность перехода атома из состояния γ в состояние γ' , сопровождающегося излучением фотона с поляризацией $\hat{\epsilon}_{kr}$ и волновым вектором в интервале $k, k+d\mathbf{k}$, равно

$$dW_{\gamma \rightarrow \gamma'}^e = \frac{2\pi}{\hbar} |M_{\gamma' n_{kr}+1, \gamma n_{kr}}|^2 \delta(E_\gamma - E_{\gamma'} - \hbar\omega) \frac{V d\mathbf{k}}{(2\pi)^3}. \quad (243)$$

Для некоторых процессов матричный элемент $\langle f | H' | i \rangle$ равен нулю. Тогда вероятность перехода во втором порядке теории возмущений описывается выражением (236), но с амплитудой

$$M_{fi} = \sum_j \frac{\langle f | H' | j \rangle \langle j | H' | i \rangle}{E_i - E_j}. \quad (244)$$

Суммирование по промежуточным состояниям j содержит также интегрирование по непрерывному спектру.

Часто вместо вероятности процесса используется другая его характеристика — сечение процесса σ . Пусть на атом падает поток частиц с плотностью j . Тогда вероятность и сечение процесса связаны соотношением:

$$d\sigma = dW/j. \quad (245)$$

Их численные значения совпадают в случае единичной плотности потока падающих частиц.

При рассмотрении взаимодействия электромагнитного поля с атомом удобно поле представить в виде суперпозиции полей различных мультиполей. Это можно выполнить путем разложения экспоненты в выражении для векторного потенциала по векторным сферическим функциям [39, 78]:

$$Y_{ip}^{(e)}(\hat{\mathbf{r}}) = [t(t+1)]^{-1/2} r \nabla Y_{tp}(\hat{\mathbf{r}}), \quad (246)$$

$$Y_{ip}^{(m)}(\hat{\mathbf{r}}) = [t(t+1)]^{-1/2} t Y_{tp}(\hat{\mathbf{r}}). \quad (247)$$

Здесь t — оператор $-i[\mathbf{r} \times \nabla]$; Y_{tp} — сферическая функция; $\hat{\mathbf{r}}$ — единичный вектор, определяемый углами θ, ϕ .

Поле излучения представляется в виде суперпозиции векторных сферических функций [88]:

$$\hat{\epsilon} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} = 4\pi \sum_{tp} [\hat{\epsilon} \mathbf{Y}_{tp}^{(m)}(\hat{\mathbf{k}})^* \cdot \mathbf{A}_{tp}^{(m)}(k, \mathbf{r}) - \hat{\epsilon} \mathbf{Y}_{tp}^{(e)}(\hat{\mathbf{k}})^* \cdot \mathbf{A}_{tp}^{(e)}(k, \mathbf{r})], \quad (248)$$

$$\mathbf{A}_{tp}^{(m)}(k, \mathbf{r}) = i^t [t(t+1)]^{-1/2} j_t(kr) \mathbf{t} Y_{tp}(\hat{\mathbf{r}}), \quad (249)$$

$$\mathbf{A}_{tp}^{(e)}(k, \mathbf{r}) = i^t [t(t+1)]^{-1/2} k^{-1} [\mathbf{V} \times \mathbf{t}] j_t(kr) Y_{tp}(\hat{\mathbf{r}}), \quad (250)$$

где $\mathbf{A}^{(e)}$ и $\mathbf{A}^{(m)}$ — решения волнового уравнения $(\Delta + k)\mathbf{A} = 0$, имеющие соответственно четность $(-1)^t$ и $(-1)^{t+1}$; $j_t(kr)$ — сферическая функция Бесселя; $\hat{\epsilon}$ — единичный вектор поляризации фотона.

Члены разложения (248) с индексом e соответствуют полю излучения электрического мультиполя порядка t , а обозначенные значком m — излучению магнитного мультиполя порядка t .

Если основной вклад в амплитуду процесса вносят значения $\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} \ll 1$, что соответствует условию $\lambda \gg a$, где λ — длина волны излучения, a — радиус области атома, определяющей радиальный интеграл перехода, то величина функции $j_t(kr)$ (и содержащих ее членов разложения (248)) быстро убывает с ростом t . Условие $\lambda \gg a$ выполняется не только для оптических, но и для большинства рентгеновских переходов в атомах. Дело в том, что для них уменьшается не только λ , но и a : переходы происходят во внутренних оболочках атома, и вследствие быстрого асимптотического спада их волновых функций a фактически соответствует области, где значительную величину имеет волновая функция более глубокой оболочки из двух, участвующих в радиационном переходе. Даже для U полная вероятность радиационного распада K -вакансии в основном определяется дипольными переходами (их вклад составляет 98,8%, электрических квадрупольных — 0,6%, магнитных дипольных — 0,2% и всех остальных мультипольных переходов — только 0,4% [89]). Таким образом, в нерелятивистском приближении можно пренебречь поправочными мультипольными членами и учитывать лишь основной член в (248) — электрический дипольный, если переход происходит между конфигурациями различной четности, и электрический квадрупольный — в случае перехода между конфигурациями той же четности.

Разложение (248) позволяет выразить гамильтониан взаимодействия атома с излучением H' через сумму операторов мультипольных переходов. Их удобно определить таким образом, чтобы в нерелятивистском длинноволновом приближении ($\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} \ll 1$, $j_t(kr) \sim (kr)^t / (2t+1)!!$) они представляли соответствующие мультипольные моменты. Поскольку магнитные дипольные переходы в нерелятивистском приближении возможны лишь между уровнями одной и той же конфигурации [39], то в этом приближении

будем рассматривать лишь операторы электрических мультипольных (дипольных и квадрупольных) переходов:

$$O_p^{(l)} = -e \sum_i r_i^l C_p^{(l)}(\theta_i, \varphi_i). \quad (251)$$

Индекс i пробегает координаты всех электронов атома. $O^{(1)} \equiv D^{(1)}$ представляет собой дипольный, а $O^{(2)}$ — квадрупольный моменты электронных оболочек атома.

Ранг оператора перехода не равен нулю, поэтому его матричный элемент, согласно (53), зависит от проекций полного момента:

$$\langle \gamma J M | O_p^{(l)} | \gamma' J' M' \rangle = (-1)^{J-M} \begin{pmatrix} J & l & J' \\ -M & p & M' \end{pmatrix} \langle \gamma J || O^{(l)} || \gamma' J' \rangle. \quad (252)$$

Выражение (252) определяет правило отбора для квантового числа J . Например, для дипольных переходов

$$\Delta J = 0, \pm 1; \quad J + J' \geq 1. \quad (253)$$

Оператор $D^{(1)}$ действует на орбитальные, но не действует на спиновые переменные, поэтому в LS -связи

$$\Delta S = 0; \quad \Delta L = 0, \pm 1; \quad L + L' \geq 1. \quad (254)$$

Поскольку дипольный момент $D^{(1)}$ является нечетным, то начальное и конечное состояния атома должны быть противоположной четности P ($\Delta P \neq 0$).

В случае связи, близкой к LS -связи, обычно выполняются следующие закономерности [46]: матричный элемент оператора $D^{(1)}$, особенно при больших L, L' , достигает максимума абсолютного значения при $\Delta J = \Delta L$ и имеет тенденцию уменьшаться с уменьшением J . Если $\Delta J \neq \Delta L$, то матричный элемент имеет экстремум для промежуточных значений J . Общее правило, справедливое и при других типах связи: переходы сильнее, если многоэлектронные моменты изменяются одинаковым образом — уменьшаются или увеличиваются [46].

Радиационный переход электрона приводит к изменению поля, в котором движутся другие электроны атома. При их описании в обеих конфигурациях различными одноэлектронными волновыми функциями матричный элемент оператора перехода содержит интегралы перекрывания, а также небольшие обменные члены. Эти поправки частично компенсируют друг друга [46], поэтому обычно в приближенных одноконфигурационных расчетах ими пренебрегают (но в радиальном интеграле и энергии перехода используются радиальные волновые функции обеих конфигураций). Примерно такая же точность достигается и при совместной оптимизации волновых функций начального и конечного состояний, например, методом оператора перехода [90]. В некоторых случаях учет поправок обмена и перекрывания волновых функций

может устранить систематические различия между теоретическими и экспериментальными результатами [91].

Если этими поправками пренебречь, то в одноконфигурационном приближении начальное и конечное состояния перехода, описываемого одноэлектронным оператором $O^{(t)}$, могут отличаться квантовыми числами лишь одного электрона. Наиболее простой вид субматричный элемент имеет в LS -связи, так как оператор не действует на спинные переменные:

$$\begin{aligned} & \langle n_1 l_1^{N_1} \gamma_1 L_1 S_1 n_2 l_2^{N_2} \gamma_2 L_2 S_2 LSJ \| O^{(t)} \| n_1 l_1^{N_1-1} \gamma_1' L_1' S_1' n_2 l_2^{N_2+1} \gamma_2' L_2' S_2' L' S' J' \rangle = \\ & = \delta(S, S') (-1)^{l_1+S_1+L_1+S_2+L_2+L-J'+N_2+1} [N_1(N_2+1)]^{1/2} \times \\ & \times [L_1, S_1, L_2', S_2', L, L', J, J']^{1/2} (l_1^{N_1} \gamma_1 L_1 S_1 \| l_1^{N_1-1} \gamma_1' L_1' S_1' l_1) \times \\ & \times (l_2^{N_2} \gamma_2 L_2 S_2 l_2 \| l_2^{N_2+1} \gamma_2' L_2' S_2') \begin{Bmatrix} L & J & S \\ J' & L' & t \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} S_1 & S_1' & 1/2 \\ S_2' & S_2 & S \end{Bmatrix} \times \\ & \times \begin{Bmatrix} L_1 & L_1' & l_1 \\ L_2 & L_2' & l_2 \\ L & L' & t \end{Bmatrix} s_{n_1 l_1, n_2 l_2}^{(t)}. \end{aligned} \quad (255)$$

Множитель $(-1)^N [N_1(N_2+1)]^{1/2}$ получается в результате антисимметризации волновых функций электронов различных оболочек, которую необходимо принимать во внимание в межконфигурационном матричном элементе, он также учитывает неодинаковость нормировочных множителей волновых функций обоих состояний (разд. 2.2). Другие множители в (255) появляются при отщеплении одного электрона от оболочки эквивалентных электронов, пересвязывании моментов и выражении субматричного элемента через одноэлектронную величину

$$s_{n_1 l_1, n_2 l_2}^{(t)} = e \langle l_1 \| C^{(t)} \| l_2 \rangle \langle n_1 l_1 | r^t | n_2 l_2 \rangle, \quad (256)$$

где e — абсолютное значение заряда электрона.

Если в атоме имеются другие открытые оболочки, не участвующие в переходе, то зависимость матричного элемента оператора перехода от квантовых чисел определяется при помощи формул (65), (66) (и матриц преобразования, когда моменты оболочек, на которые действует оператор, не связаны непосредственно между собой).

Субматричный элемент оператора перехода транспонируется согласно соотношениям

$$\begin{aligned} & \langle \gamma J \| O^{(t)} \| \gamma' J' \rangle = (-1)^{J-J'} \langle \gamma' J' \| O^{(t)} \| \gamma J \rangle, \quad \langle \gamma LS \| O^{(t)} \| \gamma' L' S \rangle = \\ & = (-1)^{L-L'} \langle \gamma' L' S \| O^{(t)} \| \gamma LS \rangle. \end{aligned} \quad (257)$$

Приведем выражения для субматричных элементов оператора $O^{(t)}$ в некоторых практически важных случаях (квантовые числа n опускаются):

$$\langle l_1^{4l_1+2} l_2^{N_2} \gamma_2 L_2 S_2 J \| O^{(t)} \| l_1^{4l_1+1} l_2^{N_2+1} \gamma_2' L_2' S_2' L' S' J' \rangle =$$

$$\begin{aligned}
&= \delta(S_2, S) (-1)^{L_2+S+J'+L_2+L'+l_2+N_2+1} \sqrt{N_2+1} [S_2]^{-1/2} \times \\
&\times [L', L'_2, S'_2, J, J']^{1/2} \left\{ \begin{matrix} L_2 & J & S \\ J' & L' & t \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} t & L' & L_2 \\ L'_2 & l_2 & l_1 \end{matrix} \right\} \times \\
&\times (l_2^{N_2+1} \gamma'_2 L'_2 S'_2 \| l_2^{N_2} \gamma_2 L_2 S_2 l_2) s_{l_1, l_2}^{(t)}, \quad (258)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&\langle l_1^{4l_1+2} l_2^{4l_2+1} j_2 l_3^{N_3} \gamma_3 J_3 J \| O^{(t)} \| l_1^{4l_1+1} j_1 l_2^{4l_2+2} l_3^{N_3} \gamma'_3 J'_3 J' \rangle = \\
&= \delta(\gamma_3 J_3, \gamma'_3 J'_3) (-1)^{J_3+J'+J_3+1} [J, J']^{1/2} \left\{ \begin{matrix} j_1 & J' & J_3 \\ J & j_2 & t \end{matrix} \right\} \langle l_1 j_1 \| o^{(t)} \| l_2 j_2 \rangle, \quad (259)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&\langle l_1^{4l_1+2} l_2^{N_2} \gamma_2 J \| O^{(t)} \| l_1^{4l_1+1} j_1 l_2^{N_2} \gamma'_2 J'_2 (J'') l_3 j_3 J' \rangle = \\
&= \delta(\gamma_2 J, \gamma'_2 J'_2) (-1)^{J+J''+J_3+t} [J', J'']^{1/2} \left\{ \begin{matrix} j_1 & J & J'' \\ J' & j_3 & t \end{matrix} \right\} \langle l_1 j_1 \| o^{(t)} \| l_3 j_3 \rangle, \quad (260)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&\langle l_1 j_1 \| o^{(t)} \| l_2 j_2 \rangle = (-1)^{l_1-1/2+J_2+t} [j_1, j_2]^{1/2} \left\{ \begin{matrix} l_1 & j_1 & 1/2 \\ j_2 & l_2 & t \end{matrix} \right\} s_{l_1, l_2}^{(t)} = \\
&= e (-1)^{J_2+1/2+t} [j_1, j_2]^{1/2} \left(-\frac{1}{2} \quad 0 \quad \frac{1}{2} \right) (l_1 t l_2) \langle n_1 l_1 | r^t | n_2 l_2 \rangle, \quad (261)
\end{aligned}$$

$$\langle l_1^{4l_1+2} l_2^{4l_2+1} l_2 j_2 \| O^{(t)} \| l_1^{4l_1+1} l_2^{4l_2+2} l_1 j_1 \rangle = (-1)^{J_1+J_2+t} \langle l_1 j_1 \| o^{(t)} \| l_2 j_2 \rangle, \quad (262)$$

$$\langle l_1^{4l_1+2} S_0 \| O^{(t)} \| l_1^{4l_1+1} l_2 L S J \rangle = -\delta(L, t) \delta(S, 0) \delta(J, t) \sqrt{2} s_{l_1, l_2}^{(t)}, \quad (263)$$

$$\langle l_1^{4l_1+2} \| O^{(t)} \| l_1^{4l_1+1} j_1 l_2 j_2 J \rangle = \delta(J, t) \langle l_1 j_1 \| o^{(t)} \| l_2 j_2 \rangle. \quad (264)$$

Радиальный интеграл перехода $\langle nl|r^t|n'l'\rangle$ относительно водородоподобных функций зависит от Z как Z^{-t} [54, 46]. При $n \neq n'$ дипольный интеграл в базисе этих функций всегда положительный [26, 46]. Если используются более реалистичные функции, то дипольный интеграл как функция n' или энергии соответствующего континуума ε может изменять знак и стать отрицательным. Согласно результатам расчета нерелятивистским методом ХФ-ср с потенциалом Слэтера [92], интеграл $\langle nl|r|n'(\varepsilon)l+1\rangle$, соответствующий фотовозбуждению из основного состояния атома, имеет в припороговой области энергий хотя бы один нуль для всех nl -оболочек, радиальные волновые функции которых содержат узлы, за исключением $2s$ -оболочки. После появления nl -оболочки в нормальной конфигурации атома нуль, как правило, находится в континууме и с ростом Z сначала удаляется от порога, а затем начинает приближаться к нему и переходит в дискретный спектр. Вблизи точки перехода интеграла через нуль он имеет малые значения — это приводит к исчезновению некоторых линий серии Ридберга или к появлению так называемого минимума Купера в сечении фотоионизации [26].

Оператор радиационного перехода можно представить в другой форме. Используя выражение для коммутатора гамильтониана с радиус-вектором

$$[H, \mathbf{r}] = -i\hbar \frac{\mathbf{p}}{m}, \quad (265)$$

получаем:

$$\langle \gamma | \sum_j \mathbf{r}_j | \gamma' \rangle = - \frac{i\hbar}{m(E_\gamma - E_{\gamma'})} \langle \gamma | \sum_j \mathbf{p}_j | \gamma' \rangle. \quad (266)$$

Дипольный оператор в виде (251) называется его r -формой, а соответствующий правой части (266) — p - или v -формой.

Выражения для матричных элементов оператора дипольного перехода $nl \rightarrow n'l'$ в v -форме получаются из вышеприведенных путем замены:

$$\langle nl | \mathbf{r} | n'l' \rangle \rightarrow (\Delta E)^{-1} \langle nl | \left(\frac{d}{dr} \mp \frac{l_{\pm}}{r} \right) | n'l' \rangle, \quad (267)^*$$

где $l_{\pm} = \max(l, l')$, а ΔE — энергия перехода, равная разности полных энергий начального и конечного состояний $E(\gamma) - E(\gamma')$ (средняя энергия, если используются радиальные волновые функции ХФ-ср, или разность энергий термов — в случае функций ХФ-т). Знак «+» в (267) соответствует переходу $l \rightarrow l+1$, а знак «—» — переходу $l \rightarrow l-1$.

Для точных волновых функций r - и v -формы эквивалентны. Результаты совпадают и при расчете с приближенными функциями, если они являются решениями однородного уравнения, но расходятся в случае радиальных функций Хартри—Фока из-за наличия в уравнениях обменного члена. Для электронов внутренних оболочек этот член обычно имеет небольшую величину, поэтому вероятности рентгеновских переходов в r - и v -формах в большинстве случаев согласуются хорошо. Практически шире используется более простая и не содержащая производной по приближенной функции r -форма.

Релятивистский оператор электрического мультипольного излучения в форме неприводимых тензоров принимает вид [48]

$$\begin{aligned} \mathcal{O}_p^{(t)} = & - \frac{(2t-1)!!}{k^{t-1}} \text{er} \left\{ C_p^{(t)} \left[j_{t-1}(kr) - \frac{t}{t+1} j_{t+1}(kr) \right] + \frac{i}{t+1} j_t(kr) \times \right. \\ & \left. \times \left(\sqrt{t(2t-1)} [C^{(t-1)} \times \alpha^{(1)}]_p^{(t)} - \sqrt{(t+1)(2t+3)} [C^{(t+1)} \times \alpha^{(1)}]_p^{(t)} \right) \right\}, \quad (268) \end{aligned}$$

где $k!!$ равен $k(k-2) \dots 2$ при k четном и $k(k-2) \dots 1$ при k нечетном. Оператор (268) соответствует кулоновской калибровке электромагнитного поля с калибровочной постоянной $\mathcal{K}=0$ и в нерелятивистском длинноволновом пределе переходит в (251). Общее выражение для $\mathcal{O}^{(t)}$ [93, 48] содержит дополнительные члены с постоянной $\mathcal{K}$. Они исчезают, если используются точные волновые функции, но при расчете относительно приближенных

функций дают ненулевой вклад, приводя к зависимости результата от выбора постоянной $\mathcal{K}$ (она может быть использована как полуэмпирический параметр [94]). При переходе в этом операторе к нерелятивистскому пределу можно получить также нерелятивистский оператор перехода, содержащий калибровочную постоянную [93]; r - и v -формы представляют его частные случаи.

Релятивистский оператор магнитного мультипольного излучения не зависит от постоянной калибровки $\mathcal{K}$ [48]:

$${}_m O_p^{(t)} = -ie \sqrt{\frac{t}{t+1}} (2t+1)!! k^{-t} [C^{(t)} \times \alpha^{(1)}]_p^{(t)} j_t(kr). \quad (269)$$

Его радиальная часть не исчезает и при $t=1$. Таким образом, релятивистский магнитный дипольный оператор, в отличие от нерелятивистского оператора, описывает также переходы между уровнями различных конфигураций.

Зависимость матричного элемента одноэлектронного типа от многоэлектронных квантовых чисел определяется лишь рангом оператора, поэтому субматричные элементы операторов ${}_e O^{(t)}$ и ${}_m O^{(t)}$ выражаются через одноэлектронный субматричный элемент одинаковым образом:

$$\begin{aligned} & (n_1 l_1 j_1^{N_1} \gamma_1 J_1 n_2 l_2 j_2^{N_2} \gamma_2 J_2 J \| O^{(t)} \| n_1 l_1 j_1^{N_1-1} \gamma_1' J_1' n_2 l_2 j_2^{N_2+1} \gamma_2' J_2' J') = \\ & = (-1)^{N_1+J_2+J_2-J_2'} \sqrt{N_1(N_2+1)} (j_1^{N_1} \gamma_1 J_1 \| j_1^{N_1-1} \gamma_1' J_1') \times \\ & \times (j_2^{N_2} \gamma_2 J_2 j_2 \| j_2^{N_2+1} \gamma_2' J_2') [J_1, J_2', J, J']^{1/2} \left\{ \begin{matrix} j_1 & j_2 & t \\ J_1 & J_2 & J \\ J_1' & J_2' & J' \end{matrix} \right\} \times \\ & \times (n_1 l_1 j_1 \| o^{(t)} \| n_2 l_2 j_2). \end{aligned} \quad (270)$$

Одноэлектронные субматричные элементы операторов электрического и магнитного типов имеют вид [93]:

$$\begin{aligned} & (n_1 l_1 j_1 \| {}_e o^{(t)} \| n_2 l_2 j_2) = (-1)^{J_2+1/2+t} (2t-1)!! [j_1, j_2]^{1/2} \times \\ & \times \left(\begin{matrix} j_1 & t & j_2 \\ -\frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} \end{matrix} \right) R_t(e), \end{aligned} \quad (271)$$

$$\begin{aligned} & (n_1 l_1 j_1 \| {}_m o^{(t)} \| n_2 l_2 j_2) = (-1)^{l_1} (2t+1)!! \sqrt{\frac{t}{t+1}} [j_1, j_2]^{1/2} \times \\ & \times \left(\begin{matrix} j_1 & t & j_2 \\ -\frac{1}{2} & 1 & -\frac{1}{2} \end{matrix} \right) R_t(m). \end{aligned} \quad (272)$$

Радиальные интегралы переходов определяются следующим образом:

$$R_t(e) = \frac{e}{k^{t-1}} \int_0^\infty \left\{ (l_1 l_2 t) \left[P_1 P_{2j_{t-1}} - \frac{t}{t+1} P_1 P_{2j_{t+1}} - \frac{2t+1}{t+1} Q_1 P_{2j_t} \right] + \right. \\ \left. + (\bar{l}_1 \bar{l}_2 t) \left[Q_1 Q_{2j_{t-1}} - \frac{t}{t+1} Q_1 Q_{2j_{t+1}} + \frac{2t+1}{t+1} P_1 Q_{2j_t} \right] \right\} r dr, \quad (273)$$

$$R_t(m) = \frac{e}{k^t} \int_0^\infty [(l_1 \bar{l}_2 t) P_1 Q_2 + (\bar{l}_1 l_2 t) Q_1 P_2] j_t dr. \quad (274)$$

Здесь использованы обозначения и сокращения: $j_t \equiv j_t(kr)$; $P_i \equiv P_{n_i l_i j_i}(r)$; $Q_i \equiv Q_{n_i \bar{l}_i j_i}(r)$; $(l_1 l_2 t)$ — триадное условие с дополнительным требованием четности суммы $l_1 + l_2 + t$.

В случае одной переходящей вакансии субматричный элемент оператора ${}_e O^{(t)}$ или ${}_m O^{(t)}$ аналогично (262) с точностью до фазового множителя равен одноэлектронному субматричному элементу:

$$j_1^{2j_1+1} j_2^{2j_2} \| O^{(t)} \| j_1^{2j_1} j_2^{2j_2+1} j_1) = (-1)^{j_1+j_2+t} (j_1 \| o^{(t)} \| j_2). \quad (275)$$

Вероятность радиационного перехода выражается через квадрат модуля матричного элемента оператора перехода. В случае неполяризованного излучения удобно ввести величину, не зависящую от проекций, — так называемую силу линии:

$$S_t(\gamma J, \gamma' J') = \sum_{MM'p} |\langle \gamma J M | O_p^{(t)} | \gamma' J' M' \rangle|^2 = |\langle \gamma J \| O^{(t)} \| \gamma' J' \rangle|^2. \quad (276)$$

Она симметрична относительно перестановки квантовых чисел начального и конечного уровней:

$$S_t(\gamma J_1, \gamma' J') = S_t(\gamma' J', \gamma J). \quad (277)$$

Сила линии, просуммированная по всем квантовым числам, за исключением обозначающих обе конфигурации (их выделим из γ, γ'), представляет собой силу совокупности переходов. Она характеризует силу перехода между всеми состояниями рассматриваемых конфигураций и не зависит от типа связи. Суммирование может быть выполнено в общем случае, тогда получается простое алгебраическое выражение. В нерелятивистском приближении [38]

$$S_t(K_0 l_i^{N_i} l_k^{N_k}, K_0 l_i^{N_i-1} l_k^{N_k+1}) = \\ = \binom{4l_i+1}{N_i-1} \binom{4l_k+1}{N_k} \prod_{p(\neq i, k)} \binom{4l_p+2}{N_p} 2 |S_{l_i l_k}^{(t)}|^2. \quad (278)$$

В релятивистском приближении

$$S_i(K_0 l_i j_i^{N_i} l_k j_k^{N_k}, K_0 l_i j_i^{N_i-1} l_k j_k^{N_k+1}) = \\ = \binom{2j_i}{N_i-1} \binom{2j_k}{N_k} \prod_{p(\neq i, k)} \binom{2j_p+1}{N_p} |(l_i j_i \| o^{(i)} \| l_k j_k)|^2. \quad (279)$$

В (278), (279) K_0 обозначает пассивные оболочки, а $s^{(i)}$ определено по (256).

При рассмотрении электрических дипольных переходов также широко используется безразмерная величина — сила осциллятора перехода

$$f(\gamma J, \gamma' J') = \frac{2m}{3\hbar^2 e^2 (2J+1)} [E(\gamma' J') - E(\gamma J)] S(\gamma J, \gamma' J'). \quad (280)$$

Она имеет смысл эффективного числа гармонических осцилляторов — классических электронов, которые поглощали бы излучение так же, как атом при данном переходе.

В случае перехода в непрерывный спектр вместо (280) вводится плотность силы осциллятора

$$\frac{df(\gamma J, \gamma' J' \varepsilon l j J'')}{d\varepsilon} = \frac{2m [E(\gamma' J') + \varepsilon - E(\gamma J)]}{3\hbar^2 e^2 (2J+1)} S(\gamma J, \gamma' J' \varepsilon l j J''), \quad (281)$$

где ε — энергия свободного электрона.

Сумма сил осцилляторов по всем возможным конечным конфигурациям и их состояниям, включая непрерывный спектр, представляет собой полную силу осциллятора. Из общего соотношения коммутации $\mathbf{r}$ и $\mathbf{p}$ следует, что в нерелятивистском приближении эта величина равна числу электронов атома [54, 46]:

$$\sum_{\gamma'} f(\gamma, \gamma') + \sum_{\gamma''} \int \frac{df(\gamma, \gamma'' \varepsilon)}{d\varepsilon} d\varepsilon = N. \quad (282)$$

Имеет также место правило сумм для возбуждения из отдельной оболочки:

$$\sum_{\gamma' J' l'} \left[\sum_{n'} f(K l_i^{N_i} \gamma J, K l_i^{N_i-1} n' l' \gamma' J') + \right. \\ \left. + \int \frac{df(K l_i^{N_i} \gamma J, K l_i^{N_i-1} \varepsilon l' \gamma' J')}{d\varepsilon} d\varepsilon \right] = N_i. \quad (283)$$

Это соотношение, в отличие от (282), не является точным: оно выполняется лишь в одноконфигурационном приближении, а, кроме того, в сумму по $n' l'$ входят состояния, запрещенные принципом Паули [54, 46].

2. КОРРЕЛЯЦИОННЫЕ МЕТОДЫ ТЕОРИИ АТОМА

По мере уточнения методов регистрации атомных спектров, изучения их в области пороговых энергий, рассмотрения многоэлектронных переходов и различных аномалий в спектрах, развитие эффективных и в то же время достаточно простых и универсальных методов учета корреляций между электронами становится наиболее важной проблемой атомной физики, в том числе и теории рентгеновских и электронных спектров. Настоящая глава не претендует на систематический обзор различных корреляционных методов. Таких методов и их модификаций предложено много, хотя большинство из них очень сложные и практически применимы лишь для конфигураций, содержащих несколько электронов или только заполненные электронные оболочки. Здесь коротко охарактеризуем лишь методы, наиболее широко используемые при описании рентгеновских и электронных спектров, — некоторые полумпирические и простейшие теоретические методы учета корреляций (разд. 2.1), многоконфигурационное приближение и его вариант — метод взаимодействия конфигураций (разд. 2.2), стационарную теорию возмущений (разд. 2.3) и важный для высоковозбужденных состояний учет взаимодействия дискретного состояния с континуумом (разд. 2.4). Различные корреляционные методы теории атома подробно рассматриваются в монографиях [47, 45, 95, 96 и др.].

2.1. Корреляционная энергия и простейшие методы ее учета

Корреляционной энергией, согласно Лёвдину [97], называется разность между точной нерелятивистской энергией E^{nr} , приближенно получаемой при вычитании из экспериментальной энергии релятивистской поправки, и хартри-фоковской энергией:

$$E^{cor} = E^{nr} - E^{HF} \approx (E^{exp} - E^{rel}) - E^{HF}. \quad (1)$$

Под E^{HF} обычно понимается энергия, рассчитанная методом Хартри—Фока для средней энергии (ХФ-ср). Таким образом, корреляционными будем называть методы, выходящие за рамки метода ХФ-ср.

Метод Хартри—Фока может быть уточнен путем снятия ограничения, чтобы все электроны оболочки имели одинаковую радиальную волновую функцию. Если предположить, что она зависит и от ориентации спина электрона, то получается спин-поляризованный метод Хартри—Фока [98—100]. Однако при фиксации проекций спинов электронов результирующий спиновой момент уже не имеет определенного значения. Кроме того, разделение оболочки на две подоболочки со спином вверх и вниз приводит так же, как и в релятивистском приближении, к разделению конфигурации на несколько подконфигураций, соответствующих различным распределениям электронов по подоболочкам — такие спин-поляризованные конфигурации смешиваются спин-орбиталь-

ным взаимодействием. По этим причинам спин-поляризованный метод не получил широкого применения.

В этом направлении можно идти дальше и предположить, что радиальная волновая функция зависит также от проекции одноэлектронного орбитального момента, т. е. что все электроны описываются различными радиальными функциями. Это соответствует неограниченному методу Хартри—Фока [101]. Более простой его вариант — расширенный метод [102], в котором одноэлектронная радиальная функция не относится к конкретной спин-угловой функции: волновая функция оболочки ищется в виде произведения антисимметризованной спин-угловой функции и симметризованной радиальной функции в виде перманента из радиальных функций. Все же расширенный метод значительно сложнее, чем метод ХР-ср, а позволяет учитывать только часть корреляционной энергии [45], т. е. лишь радиальные корреляции между эквивалентными электронами.

В методе Хартри—Фока также можно отказаться от условия ортогональности одноэлектронных радиальных волновых функций с одинаковым l [103]. Это приводит к уточнению волновых функций и энергии в случае конфигураций, содержащих две или более открытых оболочки с одинаковым l . Тогда энергия, рассчитанная при помощи неортогональных волновых функций, получается точной в первом и втором членах разложения по степеням Z , в то время как рассчитанная с учетом условия (1.143) имеет точный лишь первый член [45]. Однако при отказе от условия ортогональности выражения для энергии и потенциала Хартри—Фока существенно усложняются: появляются дополнительные члены, содержащие интегралы перекрывания, а в потенциале — также интегралы $I(nl)$.

Сравнительно простой, хотя не очень строгий и универсальный, метод учета корреляционных эффектов — использование в одноэлектронном радиальном уравнении потенциальной функции с одним или несколькими полуэмпирическими параметрами. Наиболее успешно различные полуэмпирические потенциалы используются при описании одного, реже двух, внешних электронов сверхзаполненных оболочек [57]. В случае сложных конфигураций достаточно эффективным является потенциал Клапиша [104]. Он получается путем аппроксимации радиальной плотности распределения каждого электрона в атоме безузловой функцией Слэтера с одним параметром θ_i :

$$4\pi r^2 \rho_{n_i l_i}(r) = r^{2l_i+2} e^{-\theta_i r}. \quad (2)$$

Тогда электрическое поле в атоме с N -электронами описывается выражением:

$$V(r) = -\frac{e^2}{r} \{ Z - N + 1 + (N-1)e^{-\alpha_1 r} + \alpha_2 r e^{-\alpha_2 r} + \dots + \alpha_{n-1} r^n e^{-\alpha_n r} \}. \quad (3)$$

Число неизвестных параметров α_i сокращается с учетом условия ортогональности волновых функций, а остальные определяются методом наименьших квадратов с требованием наилучшего согласия рассчитанных энергий уровней или энергий связи с их экспериментальными значениями [57]. Потенциал Клапиша используется также и в релятивистском варианте [104].

Успешность параметрического метода во многом зависит от реалистичности использованной физической модели. В последнее время, исходя из квантовой электродинамики, разработан однопараметрический g -Хартри метод [105], который позволяет достичь хорошего согласия с экспериментом для энергий связи и других характеристик внутренних оболочек атома [106].

Корреляционная, как и обменная, энергия может быть оценена исходя из модели однородного электронного газа [107]. В случае слабо изменяющейся плотности электронного заряда (приближение локальной плотности) корреляционная энергия атома выражается через среднюю корреляционную энергию электрона, которая аппроксимируется полуэмпирической формулой [107, 46]. Приближение локальной плотности является более точным для одноэлектронных характеристик, в том числе для энергии связи [46, 107].

Известно, что одноконфигурационные значения интегралов электростатического взаимодействия F^k и G^k , как правило, больше полуэмпирических. Последние определяются методом наименьших квадратов при использовании экспериментальных значений уровней энергии и теоретических выражений для коэффициентов при интегралах F^k , G^k , ζ_{nl} , которые рассматриваются как свободные параметры. Число уровней конфигурации обычно значительно больше, чем интегралов, определяющих энергетический спектр в одноконфигурационном приближении, поэтому в выражение для энергии можно включать дополнительные параметры, как например, известную поправку $\alpha L(L+1)$ или параметры, описывающие взаимодействие с близлежащими конфигурациями. Метод применяется для определения и классификации уровней, если известны лишь некоторые из них [108, 46]. В релятивистском приближении число параметров существенно возрастает, что уменьшает его эффективность.

Уменьшение полуэмпирических значений интегралов F^k , G^k по сравнению с хартри-фоковскими, а также необходимость введения дополнительных параметров (α , β и др.) обусловлены взаимодействием рассматриваемой конфигурации со многими энергетически удаленными конфигурациями. Это следует из рассмотрения поправки к энергии во втором порядке теории возмущений [109, 40]:

$$\Delta E(K\gamma) = \sum_{K'(\neq K)} \sum_{\gamma'} \frac{\langle K\gamma | H | K'\gamma' \rangle \langle K'\gamma' | H | K\gamma \rangle}{E(K\gamma) - E(K'\gamma')}. \quad (4)$$

Если из-под знака суммы по γ' вынести среднее значение энергетического знаменателя $E(K\gamma) - \bar{E}(K')$, то матричные элементы

можно просуммировать по γ' в алгебраическом виде. Поправка к энергии уровня $K\gamma$ из-за его взаимодействия с уровнями конфигурации K' выражается как матричный элемент некоторого эффективного оператора H^{ef} :

$$\Delta E(K\gamma, K') = [E(K\gamma) - E(K')]^{-1} \times \\ \times \sum_{\gamma'} \langle K\gamma | H | K'\gamma' \rangle \langle K'\gamma' | H | K\gamma \rangle = \langle K\gamma | H^{ef} | K\gamma \rangle. \quad (5)$$

Этот оператор наиболее просто найти, используя метод вторичного квантования. Если в (5) подставить гамильтониан H , выраженный через суммы операторов рождения и уничтожения электронов (преобразующих волновую функцию конфигурации K в функцию конфигурации K' или наоборот), то можно выполнить суммирование с помощью условия полноты базиса функций, так как отсутствующие в сумме члены вносят нулевой вклад. Затем при помощи правил антикоммутации (1.81) все операторы $a^\dagger$ переносятся влево, а операторы a — вправо и при использовании формул суммирования коэффициентов Вигнера и $3nj$ -коэффициентов отдельные члены представляются как матричные элементы p -электронных операторов:

$$H^{ef} = \sum_p H_p^{ef}, \quad H_p^{ef} = \sum_{i < k < \dots < l} h_{ik\dots l}^{ef} = \frac{1}{p!} \sum_{\substack{\alpha\dots\beta \\ \emptyset\dots\gamma}} \underbrace{a_\alpha^\dagger \dots a_\beta^\dagger}_p \times \\ \times \langle \alpha\dots\beta | h_{i\dots l}^{ef} | \gamma\dots\emptyset \rangle \underbrace{a_\emptyset \dots a_\gamma}_p. \quad (6)$$

В сумме по p могут содержаться не более чем четырехэлектронные операторы, поскольку H содержит только одно- и двухэлектронные операторы. Эффективный оператор как оператор энергии должен быть скаляром относительно результирующих моментов, поэтому его одноэлектронный член, так же как и член с $p=0$, обуславливают лишь одинаковый сдвиг всех уровней. Часть двухэлектронного эффективного оператора оказывается пропорциональной оператору электростатического взаимодействия и вследствие одинаковости спин-угловых частей их матричных элементов дает лишь поправку к радиальным интегралам F^h и G^h . Эффективный оператор типа $(U^{(1)} \cdot U^{(1)})$ приводит к появлению члена $\alpha L(L+1)$. В общем случае H^{ef} содержит также трех- и четырехэлектронные члены, вклад которых может быть аппроксимирован дополнительными полуэмпирическими параметрами.

Метод эффективного оператора используется и в теоретическом варианте, однако имеет медленную сходимость. Она существенно улучшается, если в качестве радиальных функций поправочных конфигураций используются трансформированные функции рассматриваемой конфигурации [110].

Большая величина хартри-фоковских интегралов электростатического взаимодействия по сравнению с полуэмпирическими

приводит к систематическому расширению энергетического спектра. Это иногда исправляется путем уменьшения значений интегралов F^k и G^k в 1,2—1,5 раза [111—113].

При изучении уровней серии Ридберга, в том числе возбуждения электронов на такие уровни при поглощении мягких рентгеновских лучей, широко применяется полуэмпирический метод квантового дефекта [114—115]. В простейшем — одноканальном — варианте (серия не возмущается уровнями других серий Ридберга) энергия связи возбужденного электрона аппроксимируется водородоподобным выражением с эффективным главным квантовым числом n^* :

$$I_{nl} = \frac{(Z^*)^2}{2(n^*)^2} \approx \frac{(Z - N + 1)^2}{2(n - \mu_l)^2}, \quad (7)^*$$

где $n^* = n - \mu_l$ — квантовый дефект, слабо зависящий от n , что позволяет интерполировать или экстраполировать энергии связи. В более общем методе многоканального квантового дефекта вводятся дополнительные параметры, тоже слабо зависящие от энергии, которые учитывают взаимодействие между сериями. Этот метод сформулирован и для релятивистского случая [116].

2.2. Многоконфигурационное приближение

Один из основных методов учета корреляций между электронами — многоконфигурационный (МК) метод. В нем волновая функция атома ищется в виде разложения не только в базисе функций той же конфигурации, как это делается в промежуточной связи, но и других конфигураций одинаковой четности:

$$\Phi(\Gamma J) = \sum_{K' \gamma'} C_{K' \gamma' J}^{\Gamma} \Psi(K' \gamma' J). \quad (8)$$

Здесь $C_{K' \gamma' J}^{\Gamma}$ — коэффициент разложения; Ψ — одноконфигурационная функция, определенная в одно- или многоконфигурационном приближении; Φ — многоконфигурационная функция, соответствующая смеси конфигураций, хотя часто по наибольшему весу или по происхождению она приближенно обозначается квантовыми числами одной конфигурации.

Если функции Ψ рассчитываются в одноконфигурационном приближении, а коэффициенты разложения определяются путем диагонализации матрицы энергии в базисе этих функций, то имеем более простой вариант многоконфигурационного метода, называемый методом взаимодействия или наложения конфигураций (ВК-метод).

В ортонормированном базисе многоконфигурационные матричные элементы исчезают, если конфигурации отличаются квантовыми числами более чем двух электронов. Такие конфигурации влияют друг на друга лишь через взаимодействие с другими кон-

фигурациями. Если конфигурации отличаются состояниями двух электронов или одного электрона, который меняет орбитальное квантовое число, то равны нулю межконфигурационные матричные элементы операторов одноэлектронного типа H^p , H^k и H^{so} (во втором случае — вследствие скалярности H^p , H^k и диагональности матричных элементов H^{so} относительно l). Для открытых валентных и субвалентных оболочек, за исключением p -оболочек в тяжелых атомах, обычно опускаются сравнительно малые межконфигурационные матричные элементы оператора H^{so} . Когда этим взаимодействием между конфигурациями пренебречь нельзя, для расчета межконфигурационной постоянной спин-орбитального взаимодействия $\zeta_{nl, n'l'}$ можно использовать приближенное равенство

$$\zeta_{nl, n'l'} \approx [\zeta_{nl} \zeta_{n'l}]^{1/2}. \quad (9)$$

Оно получается из неравенства Шварца, которое вследствие подобия волновых функций $P_{nl}(r)$ и $P_{n'l}(r)$ в области малых r , вносящей основной вклад в $\zeta_{nl, n'l'}$, практически можно заменить равенством [46].

Если одноконфигурационные волновые функции рассчитываются отдельно для каждой конфигурации, то они лишь приближенно ортогональны между собой. Полный ортонормированный базис можно получить путем замораживания волновых функций остова и расчета функций возбужденных электронов с одним и тем же приближенным локальным потенциалом. Однако замораживание существенно ухудшает точность базисных волновых функций и оправдано только в том случае, когда важны характеристики одной конфигурации, а другие представляют собой вспомогательные поправочные конфигурации.

С другой стороны, радиальные функции различных конфигураций с одинаковым l ортогональны с точностью 10^{-2} — 10^{-3} . Как показано в [46], при использовании приближенно ортогональных функций погрешности из-за опускания интегралов перекрытия в различных элементах матрицы энергии компенсируют друг друга. Следовательно, ВК-метод выигрывает в простоте и лишь незначительно проигрывает в точности, если в разложении (8) использовать хорошие одноконфигурационные волновые функции, но матрицу энергии и вероятности переходов рассчитывать, предполагая функции ортогональными.

Межконфигурационные матричные элементы гамильтониана выражаются через одно- и двухэлектронные матричные элементы при помощи техники неприводимых тензоров и генеалогических коэффициентов, т. е. так же, как в одноконфигурационном случае. Основное отличие — в множителе, который появляется при переходе от матричного элемента оператора T , содержащего суммы по координатам всех электронов системы, к матричному элементу одно- или двухэлектронного оператора t , действующего только на коор-

динаты электронов, отщепленных генеалогическими коэффициентами ($\parallel$):

$$\langle K|T|K'\rangle = A(\parallel) \langle K|t|K'\rangle. \quad (10)$$

Множитель A учитывает различную нормировку бра- и кет-волновых функций, содержащих разные числа эквивалентных и неэквивалентных электронов, одинаковость вкладов различных членов оператора T , а также фазу, появляющуюся при такой перестановке частиц, что электроны, на которые действует оператор, занимали бы одинаковую позицию в обеих функциях [117]. В случае оператора одноэлектронного типа имеем:

$$A_1(K, K') = (-1)^{v_p - v'_r} \prod_{i=1}^q \binom{N_i}{m_i}^{1/2} \binom{N'_i}{m'_i}^{1/2}, \quad (11)$$

где $K = n_1 l_1^{N_1} n_2 l_2^{N_2} \dots n_q l_q^{N_q}$; $K' = n_1 l_1^{N'_1} n_2 l_2^{N'_2} \dots n_q l_q^{N'_q}$; p и r — номера оболочек, в которых числа электронов N_i и N'_i отличаются на единицу (для остальных $q-2$ оболочек они должны совпадать); m_i и m'_i — числа электронов в $l_i^{N_i}$ и $l_i^{N'_i}$ оболочках, на которые действует оператор; v_p и v'_r в (11) имеют смысл:

$$v_p = \sum_{j=1}^{p-1} N_j + (N_p - 1), \quad v'_r = \sum_{j=1}^{r-1} N'_j + (N'_r - 1), \quad N_p > N_{p'}, \quad N_r < N_{r'}. \quad (12)$$

В недиагональном относительно конфигураций матричном элементе оператора двухэлектронного типа аналогичный множитель равен:

$$A_2(K, K') = (-1)^{v_p + v_t - \delta_{pt} - v'_r - v'_s + \delta_{rs}} \prod_{i=1}^q \binom{N_i}{m_i}^{1/2} \binom{N'_i}{m'_i}^{1/2}. \quad (13)$$

Здесь p, r, s, t — номера оболочек с различными числами электронов N_i и N'_i в обеих конфигурациях; v_i, v'_i и m_i, m'_i имеют тот же смысл, что и в (11).

Соответствующие выражения в релятивистском приближении получаются заменой оболочек на подоболочки.

После определения множителя A_2 и отщепления при помощи генеалогических коэффициентов электронов из оболочек p, t, r, s моменты электронов, на которые действует оператор, связываются при помощи матриц преобразования в общие результирующие моменты и тогда межконфигурационный матричный элемент выражается согласно (1.65), (1.66) через двухэлектронный элемент.

В нерелятивистском приближении общий двухэлектронный матричный элемент оператора электростатического взаимодействия равен:

$$\langle n_1 l_1 n_2 l_2 LS | h^e | n'_1 l'_1 n'_2 l'_2 LS \rangle = 2NN' (-1)^{l'_1 + l'_2} \sum_k \left[(-1)^L \times \right.$$

$$\begin{aligned}
& \times \left\{ \begin{matrix} l_1 & l_2 & L \\ l'_2 & l'_1 & k \end{matrix} \right\} \langle l_1 \| C^{(k)} \| l'_1 \rangle \langle l_2 \| C^{(k)} \| l'_2 \rangle R^k(n_1 l_1 n_2 l_2, n'_1 l'_1 n'_2 l'_2) + \\
& + (-1)^S \left\{ \begin{matrix} l_1 & l_2 & L \\ l'_1 & l'_2 & k \end{matrix} \right\} \langle l_1 \| C^{(k)} \| l'_2 \rangle \langle l_2 \| C^{(k)} \| l'_1 \rangle \times \\
& \times R^k(n_1 l_1 n_2 l_2, n'_2 l'_2 n'_1 l'_1) \Big], \tag{14}
\end{aligned}$$

где N и N' — нормировочные множители волновых функций электронов $n_1 l_1, n_2 l_2$ и $n'_1 l'_1, n'_2 l'_2$ (1.104), а R^k — общий интеграл электростатического взаимодействия:

$$R^k(\alpha\beta, \alpha'\beta') = e^2 \int_0^\infty \int \frac{r_<^k}{r_>^{k+1}} P_\alpha(r_1) P_\beta(r_2) P_{\alpha'}(r_1) P_{\beta'}(r_2) dr_1 dr_2. \tag{15}$$

Он не меняется при следующих перестановках наборов квантовых чисел:

$$\begin{aligned}
R^k(\alpha\beta, \alpha'\beta') &= R^k(\alpha'\beta', \alpha\beta) = R^k(\alpha\beta', \alpha'\beta) = R^k(\alpha'\beta, \alpha\beta') = \\
&= R^k(\beta\alpha, \beta'\alpha'). \tag{16}
\end{aligned}$$

В частных случаях интеграл R^k превращается в одноконфигурационные интегралы F^k и G^k :

$$R^k(\alpha\beta, \alpha\beta) = F^k(\alpha, \beta), \quad R^k(\alpha\beta, \beta\alpha) = G^k(\alpha, \beta). \tag{17}$$

В отличие от F^k и G^k , которые всегда положительны, интегралы R^k , содержащие различные радиальные функции, могут принимать и отрицательные значения.

Двухэлектронный матричный элемент оператора h^e относительно релятивистских волновых функций имеет вид [71, 48]

$$\begin{aligned}
(\lambda_1 \lambda_2 J | h^e | \lambda_3 \lambda_4 J)^a &= 2N_{\lambda_1, \lambda_2} N_{\lambda_3, \lambda_4} [(\lambda_1 \lambda_2 J | h_{12}^e | \lambda_3 \lambda_4 J) - \\
&- (-1)^{j_3 + j_4 - J} (\lambda_1 \lambda_2 J | h_{12}^e | \lambda_4 \lambda_3 J)], \quad \lambda_i \equiv n_i l_i j_i, \tag{18}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
(\lambda_1 \lambda_2 J | h_{12}^e | \lambda_3 \lambda_4 J) &= (-1)^{j_3 + j_4 + J} [j_1, j_2, j_3, j_4]^{1/2} \sum_k \begin{pmatrix} j_1 & k & j_3 \\ -\frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} \end{pmatrix} \times \\
&\times \begin{pmatrix} j_2 & k & j_4 \\ -\frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} \end{pmatrix} \left\{ \begin{matrix} j_1 & j_2 & J \\ j_4 & j_3 & k \end{matrix} \right\} [R^k(\lambda_1 \lambda_2, \lambda_3 \lambda_4) + R^k(\lambda_1 \bar{\lambda}_2, \lambda_3 \bar{\lambda}_4) + \\
&+ R^k(\bar{\lambda}_1 \lambda_2, \bar{\lambda}_3 \lambda_4) + R^k(\bar{\lambda}_1 \bar{\lambda}_2, \bar{\lambda}_3 \bar{\lambda}_4)]. \tag{19}
\end{aligned}$$

Здесь интеграл R^k определен согласно (1.179), а $N_{\lambda, \lambda'}$ — аналогично (1.104). Недиagonальные относительно конфигураций матричные элементы оператора запаздывающего взаимодействия (второй член в (1.1726)) равны нулю [71, 48].

Общие выражения для межконфигурационных матричных элементов оператора электростатического взаимодействия в нерелятивистском приближении приведены в [117, 43, 46], а оператора Брейта в релятивистском приближении — в [71, 48].

Если конфигурации отличаются квантовыми числами только одного электрона, то межконфигурационный матричный элемент оператора H^e состоит из суммы членов, соответствующих взаимодействию этого электрона с электронами различных оболочек, в том числе заполненных. В случае конфигураций K и K' , отличающихся главным квантовым числом одного электрона (соответствующих одноэлектронному возбуждению $n'l \rightarrow n'l'$) при использовании для всех электронов конфигурации K' , кроме $n'l$ замороженных волновых функций конфигурации K , межконфигурационные матричные элементы оператора H^e полностью или частично компенсируются матричными элементами операторов H^k и H^p (они выражаются из уравнений Хартри—Фока через одни и те же радиальные интегралы R^k). Полная компенсация формулируется как теорема Бриллюэна:

$$\langle K\gamma | (H^k + H^p + H^e) | K'\gamma' \rangle = 0. \quad (20)$$

Она выполняется для всех конфигураций этого типа только в базисе однодетерминантных волновых функций, а в базисе волновых функций связанных моментов — лишь для некоторых конфигураций. Из общих соотношений между межконфигурационными матричными элементами, полученных на основе вариационного принципа [118], следует [119], что в приближениях ХФ-т или изоспинового базиса теорема Бриллюэна выполняется для всех многоэлектронных состояний следующих (и только этих) конфигураций:

$$K'_0 n l - K'_0 n' l, \quad K_0 n l^2 - K_0 n l n' l,$$

$$K_0 n l^{4l+2} - K_0 n l^{4l+1} n' l, \quad K'_0 n l^{4l+2} n' l^{4l+1} - K'_0 n l^{4l+1} n' l^{4l+2},$$

$$K_0 n l^{4l+2} n' l^{4l} - K_0 n l^{4l+1} n' l^{4l+1}.$$

Здесь K_0 — заполненные оболочки, а K'_0 может содержать, кроме заполненных, также одну открытую оболочку типа $n_0 l_0$ или $n_0 l_0^{4l_0+1}$. Обе конфигурации входят в эти пары неравноправным образом (используются замороженные волновые функции первой конфигурации) и в общем случае их нельзя переставлять местами.

В приближении ХФ-ср теорема Бриллюэна выполняется лишь для конфигураций:

$$K_0 n l - K_0 n' l, \quad K_0 n l^{4l+2} - K_0 n l^{4l+1} n' l,$$

$$K_0 n l^{4l+2} n' l^{4l+1} - K_0 n l^{4l+1} n' l^{4l+2}.$$

Если межконфигурационные матричные элементы исчезают в приближении ХФ-т, но не равны нулю в приближении ХФ-ср, то

волновая функция ХФ-т приближенно (в первом порядке теории возмущений) выражается в виде суперпозиции волновых функций соответствующих конфигураций в базисе ХФ-ср, например:

$$\Psi(K_0 n_0 l_0^{4l_0+1} n l L S J)_{\text{ХФ-т}} = \sum_{n'} c_{n'} \Psi(K_0 n_0 l_0^{4l_0+1} n' l L S J)_{\text{ХФ-ср}}. \quad (21)$$

Суммирование по n' также включает интегрирование по континууму $n_0 l_0^{4l_0+1} \epsilon l$.

Если теорема Бриллюэна не выполняется, все же в межконфигурационном матричном элементе, соответствующем одноэлектронному возбуждению, исчезают некоторые члены. В матричном элементе нерелятивистского гамильтониана между конфигурациями $K n_1 l_1^{N_1} n_2 l_2^{N_2} n_3 l_3^{N_3}$ и $K n_1 l_1^{N_1} n_2 l_2^{N_2-1} n_3 l_3^{N_3+1}$ (K — любые оболочки) компенсируются ($l_2 = l_3$) или равны нулю ($l_2 \neq l_3$) следующие члены [119]: 1) при любых N_1, N_2, N_3 — содержащие интегралы $R^0(n_2 l_2 n_2 l_2, n_2 l_2 n_3 l_3)$, $R^0(n_3 l_3 n_3 l_3, n_3 l_3 n_2 l_2)$ и $R^0(n_2 l_2 n_1 l_1, n_3 l_3 n_1 l_1)$; 2) при $N_1 = 4l_1 + 2$ — с интегралами $R^h(n_2 l_2 n_1 l_1, n_3 l_3 n_1 l_1)$ и $R^h(n_2 l_2 n_1 l_1, n_1 l_1 n_3 l_3)$; 3) при $N_2 = 4l_2 + 2$ или $N_3 = 4l_3 + 1$ — содержащие интегралы $R^h(n_2 l_2 n_2 l_2, n_2 l_2 n_3 l_3)$ и $R^h(n_3 l_3 n_3 l_3, n_3 l_3 n_2 l_2)$ соответственно.

Согласно поправке к энергии во втором порядке теории возмущений и к волновой функции в первом порядке, уровни двух конфигураций смешиваются тем сильнее, чем больше соответствующие межконфигурационные матричные элементы и чем ближе энергетически находятся уровни этих конфигураций друг к другу. Это позволяет для оценки степени смешивания ввести величину — силу взаимодействия конфигураций [120]:

$$T(K, K') = [\bar{E}(K) - \bar{E}(K')]^{-2} \sum_{\gamma \gamma' J M} \langle K \gamma J | H | K' \gamma' J \rangle^2, \quad (22)$$

где $\bar{E}(K)$ и $\bar{E}(K')$ — средние энергии конфигураций. Суммирование по межконфигурационным матричным элементам можно провести в общем виде [119] и выразить зависимость $T(K, K')$ от чисел электронов в оболочках в виде множителей типа биномиальных коэффициентов.

Если $T(K, K')$ делить на $\beta(K, K')$ — число состояний конфигурации K , смешивающихся с состояниями конфигурации K' , то получается величина, приближенно равная среднему значению квадрата веса конфигурации K в функции уровня конфигурации K' :

$$c^2(K, K') = \frac{T(K, K')}{\beta(K, K')}. \quad (23)$$

Формула (22) уточняется, если вместо $[\bar{E}(K) - \bar{E}(K')]^2$ использовать квадрат разности энергий между взаимодействующими уров-

ниями, усредненный с учетом величины межконфигурационных матричных элементов:

$$\frac{\sum_{\gamma, \gamma' J} [J] \langle K \gamma J | H | K \gamma J \rangle - \langle K' \gamma' J | H | K' \gamma' J \rangle^2 \langle K \gamma J | H | K' \gamma' J \rangle^2}{\sum_{\gamma, \gamma' J} [J] \langle K \gamma J | H | K' \gamma' J \rangle^2} \quad (24)$$

Основные типы сильно взаимодействующих конфигураций в атомах рассматриваются в разд. 3.4. Учет методом ВК нескольких таких конфигураций часто позволяет существенно уточнить значения энергий и других величин. Однако при расширении базиса метод ВК сходится достаточно медленно — для расчета корреляционной энергии основного состояния с точностью до нескольких процентов требуется учет нескольких сотен и даже тысяч конфигураций [121]. Для легких атомов имеются расчеты в базисе, содержащем более шести тысяч конфигураций.

Более эффективный и значительно быстрее сходящийся многоконфигурационный метод [122, 45, 123] (именно он в узком смысле и носит это название), при котором в разложении

$$\Phi = \sum_{\gamma} c_{\gamma} \Psi_{\gamma} \quad (25)$$

оптимизируются не только коэффициенты c_{γ} , но и сами волновые функции Ψ_{γ} . Подставляя (25) в выражение для энергии

$$E = \langle \Phi | H | \Phi \rangle = \sum_{\gamma} c_{\gamma}^2 \langle \Psi_{\gamma} | H | \Psi_{\gamma} \rangle + \sum_{\gamma \neq \gamma'} c_{\gamma} c_{\gamma'} \langle \Psi_{\gamma} | H | \Psi_{\gamma'} \rangle \quad (26)$$

и добавляя множители Лагранжа, обеспечивающие ортонормированность одноэлектронных радиальных функций, получаем многоконфигурационный функционал. При варьировании его относительно $P_{nl}(r)$ получаются уравнения Хартри—Фока—Юциса [122, 45]. Они имеют такой же общий вид, как и уравнения Хартри—Фока, но содержат дополнительные межконфигурационные члены, происходящие от второй суммы в (26) (в зависимости от типа межконфигурационного интеграла и числа функций $P_{nl}(r)$, содержащихся в нем, они добавляются к обменной, потенциальной функциям или к $\varepsilon_{nl, nl}$). Уравнения Хартри—Фока—Юциса решаются самосогласованно с расчетом коэффициентов c_{γ} — диагонализацией многоконфигурационной матрицы энергии.

Практически МК-метод целесообразно сочетать с ВК-методом: более точным из них определять смешивание близлежащих, сильно взаимодействующих конфигураций, например, конфигураций, принадлежащих к одному и тому же комплексу, а затем ВК-методом дополнительно учитывать некоторое число менее важных членов разложения (25) [45]. Это соответствует разделению волновой функции на два члена

$$\Phi = |0\rangle + |1\rangle, \quad \langle 0 | 1 \rangle = 0. \quad (27)$$

Первый из них рассчитывается МК-методом, а второй — ВК-методом.

Основная часть корреляций между электронами имеет двух-электронный характер [123, 95], поэтому $|1\rangle$ приближенно можно представить в виде суммы по парам электронов, содержащихся в $|0\rangle$:

$$|1\rangle = \sum_{\beta} |1_{\beta}\rangle. \quad (28)$$

Здесь $|1_{\beta}\rangle$ — функция парной корреляции

$$\begin{aligned} |1_{\beta}\rangle &\equiv |1_{n_1 l_1 n_2 l_2 L_1 S_1 \gamma_2 L_2 S_2 LS}\rangle = \\ &= \sum_{n_3 l_3 n_4 l_4} c_{n_3 l_3 n_4 l_4 L_1 S_1 \gamma_2 L_2 S_2 LS} |n_3 l_3 n_4 l_4 L_1 S_1 \gamma_2 L_2 S_2 LS\rangle, \end{aligned} \quad (29)$$

где $n_1 l_1 n_2 l_2$ — пара электронов рассматриваемой конфигурации, пересвязанных в общие моменты $L_1 S_1$; квантовые числа $\gamma_2 L_2 S_2$ обозначают подсистему остальных электронов атома.

Уточняющая пара $n_3 l_3 n_4 l_4$ отличается от $n_1 l_1 n_2 l_2$ хотя бы одним квантовым числом. Коэффициенты c определяются путем диагонализации матрицы энергии с учетом основных (входящих в $|0\rangle$) и всех поправочных конфигураций (используемых в сумме по $n_3 l_3 n_4 l_4$ для данного β). При этом получаемая поправка ϵ_{β} к энергии $E^{\text{МК}}$

$$E_{\beta} = E^{\text{МК}} + \epsilon_{\beta}, \quad E^{\text{МК}} = \langle 0 | H | 0 \rangle \quad (30)$$

называется энергией парной корреляции.

Основное преимущество метода парных корреляций — аддитивность величин ϵ_{β} , их слабая зависимость от квантовых чисел пассивных электронов и конфигурации, для которой они определены, а также монотонная зависимость от Z . Это позволяет для расчета энергии использовать формулу

$$E = E^{\text{МК}} + \sum_{\beta} \epsilon_{\beta}. \quad (31)$$

В правой части (29) операции суммирования и связывания моментов коммутируют между собой, поэтому суммирование можно проводить по двухэлектронным волновым функциям.

Двойная сумма по главным квантовым числам электронов поправочных пар

$$\sum_{nn'} c_{nn'} |n l n' l' LS\rangle \quad (32)$$

при использовании так называемых естественных орбиталей [97] — линейных комбинаций радиальных функций, диагонали-

зирующих матрицу коэффициентов $c_{nn'}$, редуцируется к однократным суммам [45]:

$$\sum_n \sum_{n'(\geq n)} c_{nn'} |nl n' l LS\rangle = \sum_n c'_n |nl^2 LS\rangle_{nt}, \quad L+S - \text{четное}, \quad (33)$$

$$\sum_n \sum_{n'(\geq n)} c_{nn'} |nl n' l LS\rangle = \sum_{\substack{n \\ (\Delta n=2)}} c'_n |nl(n+1) l LS\rangle_{nt}, \quad L+S - \text{нечетное}, \quad (34)$$

$$\sum_{n(\geq n_1)} \sum_{n'(\geq n_2)} c_{nn'} |nl n' l' LS\rangle = \sum_{n(\geq n_1)} c'_n |nl n'' l' LS\rangle_{nt}, \quad l \neq l', \quad n'' = n + (n_2 - n_1). \quad (35)$$

Значок nt у волновой функции указывает, что при ее построении использованы естественные радиальные орбитали.

Переход к естественным орбиталиям позволяет исключить из разложения функции парной корреляции многие члены. Это не дает выигрыша в ВК-методе, так как для определения самих естественных орбиталей необходимо знание всех волновых функций. Однако в МК-методе естественные орбитали получаются автоматически как лучшие одноэлектронные волновые функции [45], поэтому в разложении МК-функции следует учитывать лишь конфигурации, сохраняющиеся в суммах при переходе к естественным орбиталиям.

Подобное разделение корреляционной энергии на вклады от пар электронов используется и в релятивистском многоконфигурационном методе [73].

2.3. Стационарная теория возмущений

Развитие методов теории возмущений и расширение возможностей их реализации на быстродействующих компьютерах способствуют более широкому применению теории возмущений для описания не только простейших атомных систем, но и атомов с открытыми оболочками [47, 124—127]. Сначала больших успехов достигла зависящая от времени теория возмущений и до сих пор она часто применяется также для расчета уровней энергий и других стационарных величин. Однако в последнее время быстро развивается более простая стационарная теория возмущений, знакомству с которой (в основном опираясь на идеи работ [47, 128, 129]) и посвящен настоящий раздел.

Теория возмущений исходит из возможности разделения гамильтониана системы на более простой и в то же время достаточно реалистичный модельный гамильтониан H_0 и возмущение V :

$$H = H_0 + V. \quad (36)$$

Пусть известны собственные функции и собственные значения гамильтониана H_0

$$H_0 \Psi_\gamma^{(0)} = E_\gamma^{(0)} \Psi_\gamma^{(0)}, \quad (37)$$

а ищутся решения уравнения Шредингера для полного гамильтониана

$$H \Psi_\gamma = E_\gamma \Psi_\gamma. \quad (38)$$

Разделим пространство функций $\Psi_\gamma^{(0)}$ на модельное пространство P , содержащее волновые функции рассматриваемой конфигурации K (в случае конфигурации с заполненными оболочками — одну функцию) и дополнительное пространство Q , в которое входят все остальные функции $\Psi_\gamma^{(0)}$. Если K содержит открытые оболочки, то в P целесообразно включить также функции других конфигураций, сильно взаимодействующих с K , в том числе функции конфигураций, получаемых путем перераспределения электронов в открытых оболочках.

Введем операторы проектирования на модельное и дополнительное пространства:

$$P = \sum_{\gamma \in P} |\Psi_\gamma^{(0)}\rangle \langle \Psi_\gamma^{(0)}|, \quad \gamma = 1, \dots, d, \quad (39)$$

$$Q = \sum_{\beta \notin P} |\Psi_\beta^{(0)}\rangle \langle \Psi_\beta^{(0)}|. \quad (40)$$

Вследствие полноты базиса волновых функций

$$P + Q = 1. \quad (41)$$

Это позволяет разделить Ψ_γ на модельную функцию $\Psi_\gamma^{(0)}$ и поправку Φ_γ :

$$\Psi_\gamma = (P + Q) \Psi_\gamma = \Psi_\gamma^{(0)} + \Phi_\gamma, \quad \gamma = 1, \dots, d, \quad (42)$$

$$\Psi_\gamma^{(0)} = P \Psi_\gamma, \quad \Phi_\gamma = Q \Psi_\gamma. \quad (43)$$

Обычно используется так называемая промежуточная нормировка: $\Psi_\gamma^{(0)}$ считаются нормированными и $\langle \Psi_\gamma^{(0)} | \Phi_\gamma \rangle = 0$, тогда Ψ_γ являются лишь приближенно нормированными.

Дальнейшее рассмотрение различается в подходах Бриллюэна—Вигнера и Рэлея—Шредингера. Сначала получим ряд возмущений Бриллюэна—Вигнера в невырожденном случае. Преобразуем уравнение (38), используя (42) ($\Psi_\gamma^{(0)} \equiv \Psi_0$, $\Phi_\gamma \equiv \Phi$, $E_\gamma^{(0)} \equiv E_0$, $E_\gamma \equiv E$)

$$(E - H_0) \Phi = V \Psi - (E - E_0) \Psi_0 \quad (44)$$

и действуя на обе стороны равенства (44) слева оператором Q , коммутирующим с H_0

$$(E - H_0) \Phi = QV \Psi. \quad (45)$$

Определим оператор резольвенты T_E :

$$T_E(E-H_0)=Q, \quad T_E = \frac{Q}{E-H_0}. \quad (46)$$

Если $E_0=E$, то к энергетическому знаменателю следует добавлять малую мнимую величину $i\eta$ и T_E рассматривать как предел при $\eta \rightarrow 0$. Используя тождество

$$T_E = \sum_{\beta} T_E |\Psi_{\beta}^{(0)}\rangle \langle \Psi_{\beta}^{(0)}|, \quad (47)$$

находим спектральное разложение оператора T_E :

$$T_E = \sum_{\beta \neq P} \frac{|\Psi_{\beta}^{(0)}\rangle \langle \Psi_{\beta}^{(0)}|}{E - E_{\beta}^{(0)}}. \quad (48)$$

Используя для Φ выражение, следующее из (45), и подставляя в (42), получаем уравнение для Ψ :

$$\Psi = \Psi_0 + T_E V \Psi. \quad (49)$$

Введем волновой оператор Ω , который преобразует модельную функцию Ψ_0 в точную функцию Ψ (он действует лишь в модельном пространстве):

$$\Psi = \Omega_E \Psi_0. \quad (50)$$

Уравнение для Ω_E следует из (49) при использовании (50):

$$\Omega_E = 1 + T_E V \Omega_E. \quad (51)$$

Решая его итерационным путем

$$\Omega_E = 1 + T_E V + T_E V T_E V + \dots = \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{Q}{E-H_0} V \right)^n \quad (52)$$

и подставляя в (50), находим ряд Бриллюэна—Вигнера для волновой функции:

$$\Psi = \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{Q}{E-H_0} V \right)^n \Psi_0. \quad (53)$$

Если оператором P подействовать слева на уравнение (44), а затем умножить его на $\langle \Psi_0 |$, то получим уравнение для энергии

$$E = E_0 + \langle \Psi_0 | V \Omega_E | \Psi_0 \rangle, \quad (54)$$

которое при использовании разложения (52) превращается в ряд для энергии. Компактная запись рядов в операторной форме (52), (53) легко переводится в обычную матричную форму, если операторы записать в виде (48). Проекционный оператор Q исклю-

чает из каждого члена суммы некоторые матричные элементы. Например, для энергии получается известный ряд:

$$E = E_0 + \langle \Psi_0 | V | \Psi_0 \rangle + \sum_{\beta \neq P} \frac{|\langle \Psi_0 | V | \Psi_\beta^{(0)} \rangle|^2}{E - E_\beta^{(0)}} + \dots \quad (55)$$

В случае вырождения рассматриваемого уровня E_0 все основные формулы остаются в силе, однако в качестве Ψ_0 необходимо использовать линейную комбинацию модельных функций этого уровня, которая является собственной функцией оператора $V\Omega_E$ в данном приближении и тем самым слабо искажается под действием возмущения.

Каждый член ряда Бриллюэна—Вигнера содержит зависимость от неизвестной точной энергии E , поэтому расчет требует процедуры самосогласования, а решение должно проводиться отдельно для каждого уровня. В случае конфигураций, содержащих много уровней, более удобным оказывается ряд Рэлея—Шредингера.

Пусть модельное пространство содержит более чем одну функцию. Аналогично, как и для ряда Бриллюэна—Вигнера, вводим операторы проектирования P (39), Q (40) и волновой оператор Ω :

$$\Psi_\gamma = \Omega \Psi_\gamma^{(0)}, \quad \gamma = 1, 2, \dots, d. \quad (56)$$

При помощи этих операторов уравнение Шредингера (38) преобразуется в эквивалентное ему обобщенное операторное уравнение Блоха [47]:

$$[\Omega, H_0]P = V\Omega P - \Omega PV\Omega P. \quad (57)$$

Квадратные скобки обозначают коммутатор Ω с H_0 . Оператор P , стоящий справа, показывает, что уравнение выполняется для функций модельного пространства. Решая его итерационным путем, начиная с $\Omega^{(0)} = 1$, получаем ряд для Ω :

$$\Omega = 1 + \Omega^{(1)} + \Omega^{(2)} + \dots \quad (58)$$

n -й член ряда определяется уравнением, следующим из (57):

$$[\Omega^{(n)}, H_0]P = QV\Omega^{(n-1)}P - \sum_{m=1}^{n-1} \Omega^{(n-m)}PV\Omega^{(m-1)}P. \quad (59)$$

Энергия атома, как и в случае ряда Бриллюэна—Вигнера, находится из уравнения (54), но с волновым оператором, уже не зависящим от E . Это уравнение удобно преобразовать, вводя эффективный гамильтониан, который, действуя на модельную функцию, дает точную энергию:

$$E_\gamma = \langle \Psi_\gamma^{(0)} | H^{ef} | \Psi_\gamma^{(0)} \rangle, \quad (60)$$

$$H^{ef} = PH\Omega P = PH_0P + PV\Omega P. \quad (61)$$

Если в матрице оператора H^{ef} , определенной относительно волновых функций модельного пространства, имеются недиагональные

элементы, то правильные модельные функции, удовлетворяющие уравнения (56) и (60), получаются путем диагонализации этой матрицы.

Расчет членов разложения волнового оператора или энергии существенно упрощается при использовании диаграммной техники. Введем ее сначала для изображения операторов; при этом очень удобной оказывается запись операторов в форме вторичного квантования (1.83), (1.84).

Поддействуем оператором одноэлектронного типа V (1.83) на детерминантную функцию, в которой имеется одноэлектронное состояние ξ (другие состояния не указываются):

$$V|\xi\rangle = \sum_{\zeta\vartheta} a_{\zeta}^{\dagger} a_{\vartheta} v_{\zeta\vartheta} |\xi\rangle = \sum_{\zeta} v_{\zeta\xi} |\zeta\rangle. \quad (62)$$

Оператор a_{ϑ} уничтожает электрон в состоянии ϑ , а оператор $a_{\zeta}^{\dagger}$ рождает электрон в состоянии ζ . Вследствие взаимодействия, описываемого оператором V , электрон переходит из состояния ξ в состояние ζ . Амплитуда $v_{\zeta\xi} = \langle \zeta | v | \xi \rangle$ характеризует вероятность такого перехода. В графической форме это изображено на рис. 1, а.

Если взаимодействие описывается оператором двухэлектронного типа (1.84), то оно может менять состояния двух электронов (рис. 1, б).

Действие оператора интерпретируется на языке возбуждений, если оператор удовлетворяет некоторые условия. Чтобы их сформулировать, необходимо ввести понятия осто-
вных, виртуальных и открытых состояний. Остовные состояния — имеющиеся во всех детерминантах модельного пространства, открытые —

Рис. 1. Диаграммы, изображающие одноэлектронный (а) и двухэлектронный (б) операторы

имеющиеся лишь в некоторых детерминантах, и виртуальные — отсутствующие в этом пространстве. Для обозначения осто-
вных состояний будем использовать буквы $a, b, c, d, e, \dots$ для виртуальных и открытых состояний — буквы $\xi, \zeta, \vartheta, \varepsilon, \kappa, \nu, \dots$, оставляя $i, j, k, l, \dots$ для неконкретизированных состояний.

В представлении вторичного квантования будем использовать детерминантные функции (переход к функциям связанных моментов производится лишь на конечном этапе расчета вкладов диаграмм [47]). Если оператор рождения электрона в осто-
вном состоянии $a_{\text{ост}}^{\dagger}$ или оператор уничтожения электрона в виртуальном состоянии $a_{\text{вирт}}$ действуют на детерминантную функцию из модельного пространства, то, согласно определению,

$$a_{\text{ост}}^{\dagger} P = a_{\text{вирт}} P = 0. \quad (63)$$

Легко убедиться, что, например, оператор

$$a_b^\dagger a_i = -a_i a_b^\dagger + \delta_{bi} \quad (64)$$

не соответствует возбуждению, так как первый член в правой части, согласно (63), исчезает, а второй член, действуя на детерминант, не изменяет его, если $i=b$, или дает ноль, если $i \neq b$. Оператор, действующий на волновую функцию $\Psi_\gamma^{(0)}$, создает одно- или многоэлектронные возбуждения (либо дает ноль) лишь при условии, если он записан в нормальной форме: операторы $a_{\text{ост}}^\dagger$ и $a_{\text{вирт}}$ находятся справа соответственно от $a_{\text{ост}}$ и $a_{\text{вирт}}^\dagger$. Относительно операторов $a_{\text{откр}}$, действующих на электроны открытых оболочек, имеется возможность выбора; условимся, что они должны стоять справа от $a_{\text{откр}}^\dagger$. Нормальная форма оператора обозначается заключением его в фигурные скобки, например:

$$\{a_c^\dagger a_c\} = a_c^\dagger a_c, \quad \{a_b^\dagger a_c\} = -a_c a_b^\dagger = -\{a_c a_b^\dagger\}. \quad (65)$$

Преобразование оператора в нормальную форму и использование (63) позволяет выделить в нем скалярную, одно-, двухэлектронную и т. д. части.

Теперь можно сформулировать правила графического изображения операторов. Операторы рождения и уничтожения электрона в виртуальном состоянии будем обозначать стрелкой, направленной вверх: в случае a_c — снизу к вертексу (точке взаимодействия), для $a_c^\dagger$ — вверх от вертекса. Рождение или исчезновение электрона в основном состоянии можно рассматривать соответственно как исчезновение или рождение вакансии, что будем обозначать стрелкой, направленной в обратную сторону — вниз: a_b — сверху к вертексу, а $a_b^\dagger$ — вниз от вертекса. Открытые состояния договоримся считать частичными состояниями и обозначать их стрелками, направленными вверх (если необходимо их различать, можно вводить линии с двумя стрелками).

Отметим, что те же диаграммы часто используются для изображения одних только амплитуд процессов (крайние правые множители на рис. 1, 2), тогда сплошная линия, направленная вверх, представляет

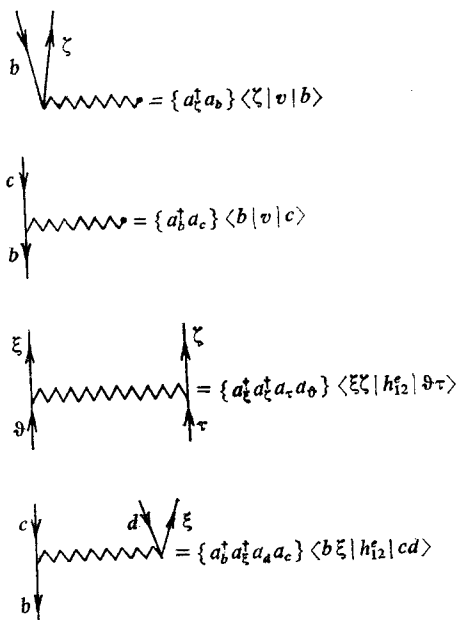


Рис. 2. Диаграммное изображение операторов, записанных в нормальной форме

электрон, а направленная вниз — вакансию в одном из состояний атомной системы.

Если в нерелятивистский модельный гамильтониан включить хартри-фоковский потенциал кулоновского взаимодействия между электронами $\Sigma u(r_i)$, то H разделяется на H_0 и V согласно (1.152), (1.153). Записывая операторы, составляющие V , в форме вторичного квантования и приводя их к нормальному виду, разделим V на скалярный, одно- и двухэлектронный операторы:

$$V = V_0 + V_1 + V_2. \quad (66)$$

Здесь

$$V_0 = \sum_b^{\text{ост}} \langle b | -u | b \rangle + \sum_{bc}^{\text{ост}} [\langle bc | h_{12}^e | bc \rangle - \langle cb | h_{12}^e | bc \rangle], \quad (67)$$

$$V_1 = \sum_{ij} \{ a_i^\dagger a_j \} \langle i | v | j \rangle, \quad (68)$$

$$V_2 = \sum_{ijkl}^{\text{'}} \{ a_i^\dagger a_j^\dagger a_l a_k \} \langle ij | h_{12}^e | kl \rangle, \quad (69)$$

где

$$\langle i | v | j \rangle = \langle i | -u | j \rangle + \sum_b^{\text{ост}} [\langle ib | h_{12}^e | jb \rangle - \langle bi | h_{12}^e | jb \rangle]. \quad (70)$$

Штрих у знака суммы по одноэлектронным состояниям означает, что в ней учитываются только не равные тождественно матричные элементы ($\langle ij | h_{12}^e | kl \rangle$ отличается от $\langle ij | h_{12}^e | lk \rangle$, но равен $\langle ji | h_{12}^e | lk \rangle$).

Если $u(r)$ является потенциалом Хартри—Фока, то оба слагаемые в (70) компенсируются и матричный элемент оператора V_1 исчезает, что соответствует теореме Бриллюэна для детерминантных функций.

На рис. 3 представлены топологически неэквивалентные диаграммы, изображающие V_0 , V_1 и V_2 (в общем случае топологически эквивалентны и дают одинаковые вклады диаграммы, которые могут быть преобразованы одна в другую зеркальным отражением относительно вертикальной линии или деформацией их отдельных частей, не меняющей горизонтальных положений вертексов). Диаграммы скалярного оператора V_0 не содержат внешних (свободных) линий.

Главная задача метода возмущений — нахождение волнового оператора Ω . В представлении вторичного квантования он тоже может быть разложен на скалярную ($\Omega_0=1$), одноэлектронную (Ω_1), двухэлектронную (Ω_2) и т. д. части [47]:

$$\Omega = 1 + \Omega_1 + \Omega_2 + \dots, \quad (71)$$

$$\Omega_1 = \sum_{ij} \{ a_i^\dagger a_j \} x_j^i, \quad (72)$$

$$\Omega_2 = \sum'_{ijkl} \{ a_i^\dagger a_j^\dagger a_l a_k \} x_{kl}^{ij}. \quad (73)$$

Коэффициенты x определяются из обобщенного уравнения Блоха (57). Коммутатор, содержащийся в левой части уравнения (57), приводится к нормальной форме на основе равенства

$$\langle \Psi_\beta^{(0)} | [\Omega, H_0] | \Psi_\gamma^{(0)} \rangle = (E_\gamma^{(0)} - E_\beta^{(0)}) \langle \Psi_\beta^{(0)} | \Omega | \Psi_\gamma^{(0)} \rangle, \quad (74)$$

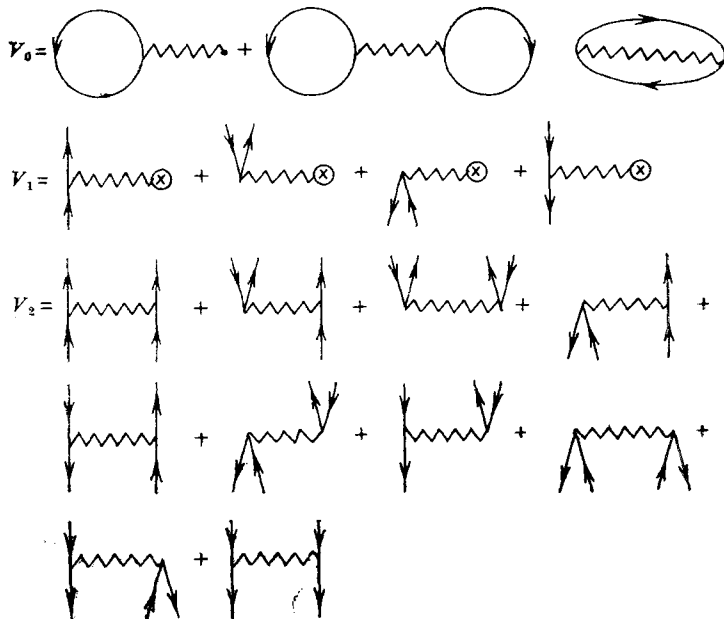


Рис. 3. Топологически неэквивалентные диаграммы скалярной (V_0), одноэлектронной (V_1) и двухэлектронной (V_2) частей оператора возмущения V (66). Зигзагообразная линия с крестиком соответствует взаимодействию, описываемому матричным элементом (70)

справедливого относительно любых волновых функций нулевого гамильтониана. Подставляя в правую часть (74) выражения (71)–(73) и учитывая, что разности собственных значений гамильтониана H_0 (1.152) равны разностям одноэлектронных энергий ($E_\gamma^{(0)} - E_\beta^{(0)} = \varepsilon_j - \varepsilon_i$), получаем:

$$\begin{aligned} [\Omega, H_0] = & \sum_{ij} \{ a_i^\dagger a_j \} (\varepsilon_j - \varepsilon_i) x_{ij}^i + \\ & + \sum'_{ijkl} \{ a_i^\dagger a_j^\dagger a_l a_k \} (\varepsilon_k + \varepsilon_l - \varepsilon_i - \varepsilon_j) x_{kl}^{ij} + \dots \end{aligned} \quad (75)$$

Произведение операторов в правой части уравнения Блоха приводится в нормальную форму графически [47]. Диаграммы, соответствующие произведению операторов UT , получаются путем

изображения диаграммы U над диаграммой T и соединения 0, 1, 2, 3, ... внешних линий, находящихся внизу диаграммы U , всевозможными способами с одинаково направленными внешними линиями в верхней части диаграммы T (рис. 4).

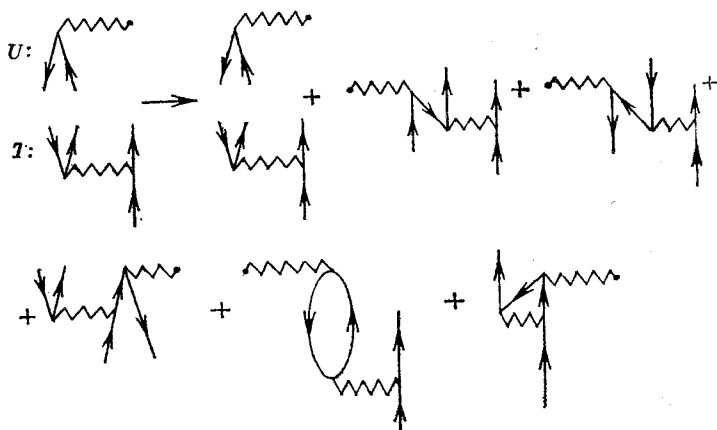


Рис. 4. Графическое получение диаграмм оператора, представляющего произведение операторов U и T

В качестве примера применения диаграммной техники получим выражение для первого порядка волнового оператора $\Omega^{(1)}$. Согласно (59), он определяется уравнением:

$$[\Omega^{(1)}, H_0]P = QVP. \quad (76)$$

Оператор V (66) состоит из скалярной одно- и двухэлектронной частей. Скалярная часть в (76) вклада не вносит, поскольку справа и слева от V стоят операторы проектирования на разные пространства. С учетом этого, а также уравнений (74) и (76) $\Omega^{(1)}$ тоже имеет одно- и двухэлектронную части. В случае заполненных оболочек они в нормальной форме могут содержать лишь операторы уничтожения электрона в основном состоянии и рождения в виртуальном состоянии:

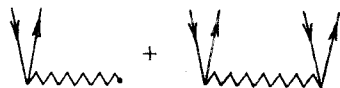
$$\Omega^{(1)} = \Omega_1^{(1)} + \Omega_2^{(1)} = \sum_{b\xi} a_\xi^\dagger a_b x_b^\xi{}^{(1)} + \sum'_{bc\xi\zeta} a_\xi^\dagger a_\zeta^\dagger a_c a_b x_{bc}^{\xi\zeta}{}^{(1)}. \quad (77)$$

Графически оба члена оператора $\Omega^{(1)}$ изображены на рис. 5.

Выражая содержащийся в (76) коммутатор при помощи (75), (77) и подставляя в левую часть этого уравнения разложение для V (66) — (69), преобразуем это уравнение к виду (операторы Q и P лишь конкретизируют индексы операторов $a_i^\dagger$ и a_j в V):

$$\begin{aligned} & \sum_{b\xi} a_\xi^\dagger a_b (\varepsilon_b - \varepsilon_\xi) x_b^\xi{}^{(1)} + \sum'_{bc\xi\zeta} a_\xi^\dagger a_\zeta^\dagger a_c a_b (\varepsilon_b + \varepsilon_c - \varepsilon_\xi - \varepsilon_\zeta) x_{bc}^{\xi\zeta}{}^{(1)} = \\ & = \sum_{b\xi} a_\xi^\dagger a_b \langle \xi | v | b \rangle + \sum'_{bc\xi\zeta} a_\xi^\dagger a_\zeta^\dagger a_c a_b \langle \xi\zeta | h_{12} | bc \rangle. \end{aligned} \quad (78)$$

Рис. 5. Диаграммы первого порядка волнового оператора $\Omega^{(1)}$ в случае заполненных оболочек



Приравнявая члены, содержащие одно- и двухэлектронные операторы, определяем неизвестные коэффициенты x в разложении оператора $\Omega^{(1)}$ (77):

$$\Omega^{(1)} = \sum_{b\bar{\zeta}} a_{\bar{\zeta}}^{\dagger} a_b \frac{\langle \xi | v | b \rangle}{\varepsilon_b - \varepsilon_{\bar{\zeta}}} + \sum'_{bc\bar{\zeta}\bar{\zeta}} a_{\bar{\zeta}}^{\dagger} a_{\bar{\zeta}}^{\dagger} a_c a_b \frac{\langle \xi \bar{\zeta} | h_{12}^{\dagger} | bc \rangle}{\varepsilon_b + \varepsilon_c - \varepsilon_{\bar{\zeta}} - \varepsilon_{\bar{\zeta}}}. \quad (79)$$

В соответствии с рис. 5 на диаграммах, изображающих волновой оператор, линии взаимодействия приписывается дополнительный энергетический знаменатель (в случае более сложной диаграммы, содержащей несколько линий взаимодействия, — множитель в знаменателе)

$$D = \Sigma \varepsilon_{\downarrow} - \Sigma \varepsilon_{\uparrow}. \quad (80)$$

$\varepsilon_{\downarrow}$, $\varepsilon_{\uparrow}$ — одноэлектронные энергии, соответствующие направленным вниз или вверх линиям, которые пересекаются горизонтальным сечением над соответствующей линией взаимодействия.

Операторы V и $\Omega^{(1)}$ позволяют построить первый и второй порядки эффективного оператора (61) и тем самым найти поправки для энергий $E^{(1)}$ и $E^{(2)}$:

$$E_Y^{(1)} = \langle \Psi_Y^{(0)} | H^{ef(1)} | \Psi_Y^{(0)} \rangle = \langle \Psi_Y^{(0)} | V | \Psi_Y^{(0)} \rangle = \langle \Psi_Y^{(0)} | V_0 | \Psi_Y^{(0)} \rangle = V_0. \quad (81)$$

Поскольку операторы V_1 и V_2 записаны в нормальной форме, их матричные элементы, согласно (63), исчезают, и $E_Y^{(1)}$ равна постоянной V_0 . Таким образом, диаграммы для V_0 (рис. 3) являются также диаграммами для энергии $E^{(1)}$.

При подстановке рядов для Ω и энергии $E = \Sigma E^{(k)}$ в (60), (61) и приравнивании членов одинакового порядка получается выражение для $E_Y^{(k)}$ [47]

$$E_Y^{(k)} = \langle \Psi_Y^{(0)} | (V_1 + V_2) \Omega^{(k-1)} | \Psi_Y^{(0)} \rangle, \quad k \geq 2. \quad (82)$$

При расчете $E^{(2)}$ в случае атома с заполненными оболочками диаграммы V_1 и V_2 (рис. 3) соединяются с диаграммами $\Omega^{(1)}$ (рис. 5) и остаются лишь те из них, которые не имеют внешних линий. Произведение $\Omega_1^{(1)}$ и V_1 дает только одну такую диаграмму (рис. 6, а), а $\Omega_2^{(1)}$ и V_2 — четыре диаграммы (рис. 6, б—д). Алгебраические выражения, соответствующие отдельным диаграммам, получаются путем подстановки выражений для V_1 (68), V_2 (69), $\Omega^{(1)}$ (79) в (82) и их преобразования при помощи правил антикоммутации операторов $a^{\dagger}$ и a . Диаграммы б и г топологически эквивалентны соответственно диаграммам в и д, поэтому б и г можно опустить, учитывая только диаграммы в и д. Отметим, что в случае диаграмм для энергии множитель D (80) в

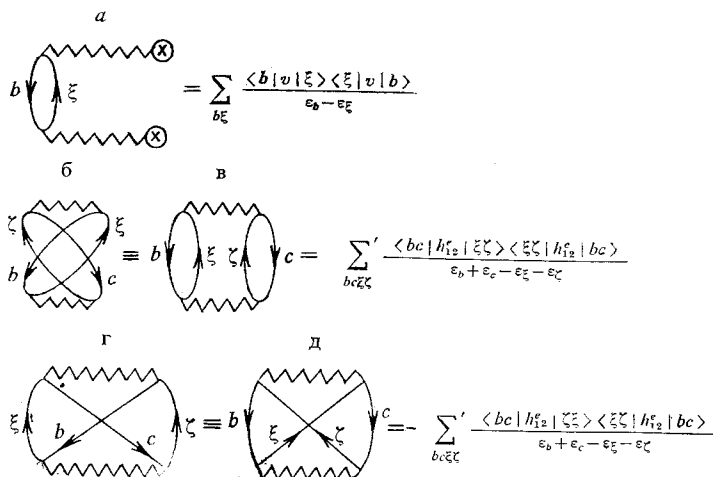


Рис. 6. Диаграммы второго порядка энергии $E^{(2)}$ и их вклады для атома с заполненными оболочками; смысл зигзагообразной линии с крестиком тот же, что на рис. 3

знаменателе сопоставляется с каждой линией взаимодействия, за исключением верхней, или, иными словами, со всеми промежуточными виртуальными состояниями системы.

Если определение энергетического знаменателя различается для диаграмм различных величин, то другие правила их расшифровки имеют общий характер и применимы для всех диаграмм, которые приводятся в настоящей книге.

Каждой зигзагообразной линии взаимодействия соответствует матричный элемент оператора h_{12}^r (относительно неантисимметризованных волновых функций), они записываются справа налево согласно расположению линий и диаграмме снизу вверх. Состояния в матричном элементе записываются по диаграмме слева направо:

$\langle \text{выходящие линии} | h_{12}^r | \text{входящие линии} \rangle$.

Вклад диаграммы суммируется по квантовым числам всех внутренних линий (суммирование по виртуальным состояниям содержит также интегрирование по непрерывному спектру). Равные между собой матричные элементы двухэлектронных операторов $\langle ij|h_{12}|kl\rangle$ и $\langle ji|h_{12}|lk\rangle$ учитываются в суммах только один раз (это указывается штрихом у знака суммы). Вклад диаграммы умножается на фазовый множитель $(-1)^{h+l}$, где h — число внутренних линий, направленных вниз, l — число замкнутых частично-дырочных петель в диаграмме.

В некоторых случаях энергетический знаменатель в выражении для диаграммы может быть равен нулю. В качестве примера рассмотрим диаграмму *в* на рис. 6. Если состояния ξ и ζ соответствуют возбуждениям электрона во внешние открытые или незаполненные оболочки, а также в континуум, то $\epsilon_b + \epsilon_c$ всегда меньше $\epsilon_\xi + \epsilon_\zeta$. Однако при наличии в рассматриваемой конфигу-

рации внутренней вакансии один электрон может «возбуждаться» вниз, а другой электрон — в состояние непрерывного спектра и при некоторой его энергии возникает сингулярность — энергетический знаменатель D становится равным нулю. Это соответствует возможности реального оже-перехода. Тогда к D следует добавить малую мнимую величину $i\eta$ ($\eta > 0$) и вклад от диаграммы определять в виде

$$E^{(2)}(b, c, \xi) = \lim_{\eta \rightarrow 0} \sum_{\xi} \frac{|\langle \xi \xi | h_{12}^e | bc \rangle|^2}{D + i\eta}. \quad (83)$$

Предел находится при помощи формулы Дирака [54]:

$$\lim_{\eta \rightarrow 0} (D + i\eta)^{-1} = P \left(\frac{1}{D} \right) - i\pi \delta(D), \quad (84)$$

где P обозначает, что при интегрировании по континууму берется главное значение интеграла:

$$P \int_0^{\infty} \frac{f(\varepsilon)}{\varepsilon' - \varepsilon} d\varepsilon = \lim_{\Delta \rightarrow 0} \left[\int_0^{\varepsilon' - \Delta} + \int_{\varepsilon' + \Delta}^{\infty} \right] \frac{f(\varepsilon)}{\varepsilon' - \varepsilon} d\varepsilon, \quad (85)$$

а $\delta(D)$ — дельта-функция Дирака.

Применение (84) к (83) дает

$$E^2(b, c, \xi) = P \sum_{\xi} \frac{|\langle \xi \xi | h_{12}^e | bc \rangle|^2}{D} - i\pi \sum_{lm\mu} |\langle \xi \varepsilon lm\mu | h_{12}^e | bc \rangle|^2, \quad (86)$$

$\varepsilon = \varepsilon_b + \varepsilon_c - \varepsilon_{\xi} > 0$, $lm\mu \in \xi$.

Аналогичным образом определяется вклад от обменной диаграммы (рис. 6, d). Их сумма представляется в виде:

$$E^{(2)}(b, c, \xi) = \mathcal{E}^{(2)}(b, c, \xi) - \frac{i\Gamma^{(1)}(bc \rightarrow \xi\varepsilon)}{2}, \quad (87)$$

где $\mathcal{E}^{(2)}$ — вещественная поправка к энергии уровня во втором порядке теории возмущений; $\Gamma^{(1)}$ — парциальная оже-ширина уровня, соответствующая оже-переходу $bc \rightarrow \xi\varepsilon$ ($\xi^{-1} \rightarrow b^{-1}c^{-1}\varepsilon$); при делении Γ на $\hbar$ получается вероятность этого перехода в первом порядке теории возмущений. Мнимые части вкладов диаграмм энергии более высокого порядка дают корреляционные поправки к вероятностям оже-переходов [128]. Таким образом, расчет диаграмм энергии позволяет определять не только энергии уровней, но и вероятности оже-переходов.

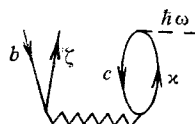
Стационарная теория возмущений применима и для расчета вероятностей поглощения и излучения атомом фотона. Поскольку оператор взаимодействия атома с электромагнитным полем содержит малый параметр α , то при расчете методом теории возмущений амплитуду процесса можно определять в первом порядке, а уточнять лишь волновые функции начального и конечного состояний атома. Амплитуда процесса относительно точных волновых функций при помощи волнового оператора (56) выража-

ется как матричный элемент эффективного оператора относительно модельных функций:

$$M_{21} = \langle \Psi_2 | O^{(r)} | \Psi_1 \rangle = \langle \Psi_2^{(0)} | O^{ef} | \Psi_1^{(0)} \rangle, \quad (88)$$

$$O^{ef} = \Omega_2^\dagger O^{(r)} \Omega_1. \quad (89)$$

Здесь $O^{(r)}$ — оператор перехода, а Ω_1 и Ω_2 — волновые операторы соответственно начального и конечного состояний. При использовании промежуточного нормирования функции Ψ_i получаются лишь приближенно нормированными, вследствие чего волновой и эффективный операторы являются лишь приближенно эрмитовыми ($\Omega^\dagger \approx \Omega$). Это может быть учтено при помощи специальных нормировочных диаграмм [128]. Диаграммы для эффективного оператора и амплитуды перехода получаются из диаграмм для Ω и $O^{(r)}$ (последняя представляет собой штриховую с точкой линию взаимодействия) аналогично, как для эффективного оператора. Энергетический знаменатель D определяется по правилу (80) лишь для зигзагообразных линий взаимодействия, находящихся ниже штриховой линии, если же в диаграмме линия взаимодействия находится выше, то к (80) следует добавлять энергию



$$= \sum'_{bc\zeta\chi} \frac{\langle c | o | x \rangle \langle \zeta x | h_{12} | bc \rangle}{\varepsilon_b + \varepsilon_c - \varepsilon_x - \varepsilon_\zeta}$$

Рис. 7. Диаграмма, изображающая эффективный оператор или амплитуду фотопоглощения в низшем порядке теории возмущений с учетом корреляций, и ее вклад

поглощенного фотона $\hbar\omega$. Диаграммы амплитуды в случае одноэлектронного перехода должны содержать две внешние линии, описывающие исчезновение электрона в начальном состоянии и возникновение в конечном состоянии. В качестве примера на рис.

7 приведена одна из диаграмм амплитуды фотопоглощения, учитывающая поправку первого порядка к волновой функции начального состояния. Подробнее диаграммы амплитуд радиационных переходов будут рассматриваться в гл. 5—7 и 10.

Отметим возможность наглядной интерпретации диаграмм: их можно рассматривать как распространение возбуждения в атоме вследствие взаимодействия между электронами от начального состояния через промежуточные виртуальные состояния к конечному состоянию (справа налево в математических выражениях и снизу вверх в диаграммах, при этом линии вакансий направлены в обратную сторону, чем электронные линии). Например, диаграмма на рис. 7 описывается так: кулоновское взаимодействие между электронами в атоме создает две виртуальных пары «электрон—вакансия»: вакансии в состояниях b , c и электроны в состояниях ζ и x . Один электрон поглощает фотон $\hbar\omega$ и заполняет вакансию, а другой электрон остается возбужденным, таким образом, в конечном состоянии имеется вакансия b^{-1} и возбужденный электрон в состоянии дискретного или непрерывного спектра ζ .

Подобная интерпретация исходит из нестационарной теории возмущений, но поскольку для изображения того и другого ряда используются одинаковые диаграммы, то часто она переносится и в стационарную теорию, причем не только для диаграмм амплитуд переходов, но и для диаграмм энергии (здесь после ряда виртуальных возбуждений электроны возвращаются в исходные состояния).

Такими же диаграммами описывается и ряд Бриллюэна—Вигнера, а их расшифровка отличается только определением энергетического знаменателя (разд. 5.3). Следует отметить важное свойство ряда Рэлея—Шредингера — в нем можно опускать диаграммы, имеющие несвязную часть без внешних остоновых или виртуальных линий, так как вклады таких диаграмм компенсируются между собой; это не имеет места для ряда Бриллюэна—Вигнера.

Фейнмановские диаграммы в представлении детерминантных функций топологически эквивалентны диаграммам Юциса—Левинсона—Ванагаса, описывающим сложение угловых моментов. Это позволяет сформулировать правила перехода от величин, определенных в детерминантном базисе, к соответствующим величинам, определенным в базисе функций связанных моментов, путем умножения вкладов диаграмм на соответствующие спин-угловые коэффициенты [47].

2.4. Взаимодействие дискретного состояния с континуумом

Разложение волновой функции по одноконфигурационным функциям (8) содержит не только суммирование по дискретному спектру, но и интегрирование по непрерывному спектру или континууму. Для основной, а также слабовозбужденных конфигураций влиянием континуума обычно пренебрегают. Однако оно становится существенным для автоионизационных уровней, находящихся в континууме относительно другого предела ионизации и соответствующих квазистационарным состояниям атома. Например, уровень $1s2s^22p^6\ ^2S$ принадлежит дискретному спектру этой конфигурации, но он находится в континуумах $1s^22s^02p^6\epsilon l\ ^2S$, $1s^22s2p^5\epsilon l\ ^2S$ и $1s^22s^22p^4\epsilon l\ ^2S$.

Широко известны автоионизационные уровни, соответствующие конфигурациям с двумя возбужденными внешними электронами, например, $He2s2p\ ^1P$, находящийся в континууме $1s\epsilon p\ ^1P$. Автоионизационными также являются уровни конфигурации с внутренней вакансией и некоторые уровни, получаемые при возбуждении одного внешнего электрона с одновременным изменением многоэлектронных квантовых чисел открытой оболочки (например, уровни $p^3(^2D)ns\ ^3D$ могут находиться в континууме относительно $p^3(^4S)\epsilon d\ ^3D$).

Смешивание состояний дискретного и непрерывного спектров с одинаковой энергией приводит к возможности распада возбуж-

денного состояния безрадиационным путем. Такой процесс называется автоионизацией или — при распаде состояния с внутренней вакансией — обычно оже-переходом.

Взаимодействие между конфигурациями дискретного и непрерывного спектров определяется величиной межконфигурационного матричного элемента гамильтониана системы. Следовательно, автоионизация возможна лишь с сохранением четности и полного момента количества движения. Поскольку конфигурации дискретного и непрерывного спектров отличаются состояниями двух электронов или электрона и остова, то вклад в межконфигурационный матричный элемент вносит лишь двухэлектронная часть гамильтониана, в основном — оператор электростатического взаимодействия между электронами.

Сначала рассмотрим изолированное дискретное состояние, взаимодействующее с одним континуумом [130].

Пусть в нулевом одноконфигурационном приближении φ — волновая функция дискретного состояния, а $\psi_{\mathcal{E}}$ — волновая функция непрерывного спектра. Обозначим элементы матрицы энергии:

$$\langle \varphi | H | \varphi \rangle = E_{\varphi}, \quad \langle \psi_{\mathcal{E}'} | H | \psi_{\mathcal{E}''} \rangle = \mathcal{E}' \delta(\mathcal{E}' - \mathcal{E}''), \quad (90)$$

$$\langle \psi_{\mathcal{E}} | H | \varphi \rangle = V_{\mathcal{E}}. \quad (91)$$

Для упрощения дальнейших выражений будем считать, что часть матрицы энергии между состояниями непрерывного спектра предварительно диагонализирована (метод ее диагонализации изложен, например, в [131]).

Волновая функция автоионизационного состояния должна представлять суперпозицию функций дискретного и непрерывного спектров:

$$\Psi_{\mathcal{E}} = a\varphi + \int b_{\mathcal{E}'} \psi_{\mathcal{E}'} d\mathcal{E}', \quad (92)$$

где a и $b_{\mathcal{E}'}$ — коэффициенты разложения (они зависят также и от $\mathcal{E}$, но ради краткости ее обозначение будем опускать).

Потребуем, чтобы $\Psi_{\mathcal{E}}$ была собственной функцией H :

$$H\Psi_{\mathcal{E}} = \mathcal{E}\Psi_{\mathcal{E}}. \quad (93)$$

Подставляя сюда выражение (92), умножая слева на $\psi_{\mathcal{E}''}$, а затем на φ и интегрируя по всем координатам (φ и $\psi_{\mathcal{E}}$ предполагаются ортогональными между собой), получаем следующую систему уравнений для определения коэффициентов a и $b_{\mathcal{E}'}$:

$$\left\{ \begin{array}{l} V_{\mathcal{E}'} a + b_{\mathcal{E}'} \mathcal{E}' = \mathcal{E} b_{\mathcal{E}'}, \end{array} \right. \quad (94)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} E_{\varphi} a + \int V_{\mathcal{E}'}^* b_{\mathcal{E}'} d\mathcal{E}' = \mathcal{E} a. \end{array} \right. \quad (95)$$

При $\mathcal{E} \neq \mathcal{E}'$ $b_{\mathcal{E}'}$ выражается из первого уравнения

$$b_{\mathcal{E}'} = \frac{V_{\mathcal{E}'} a}{\mathcal{E} - \mathcal{E}'} \quad (96)$$

С учетом сингулярности коэффициент $b_{\mathcal{E}'}$ ищется в виде:

$$b_{\mathcal{E}'} = \left[P \frac{1}{\mathcal{E} - \mathcal{E}'} + \pi \kappa(\mathcal{E}) \delta(\mathcal{E} - \mathcal{E}') \right] V_{\mathcal{E}'} a, \quad (97)$$

где P означает, что при интегрировании этого члена по $\mathcal{E}'$ берется главное значение интеграла (85). Неизвестная вещественная функция $\kappa(\mathcal{E})$ определяется из уравнения (95):

$$\kappa(\mathcal{E}) = \frac{\mathcal{E} - E_{\varphi} - F(\mathcal{E})}{\pi |V_{\mathcal{E}}|^2}, \quad (98)$$

а коэффициент a — из условия нормировки функции $\Psi_{\mathcal{E}}$ [130]:

$$|a_{\mathcal{E}}|^2 = \frac{|V_{\mathcal{E}}|^2}{[\mathcal{E} - E_{\varphi} - F(\mathcal{E})]^2 + \pi^2 |V_{\mathcal{E}}|^4}. \quad (99)$$

В (98), (99) использовано обозначение

$$F(\mathcal{E}) = P \int \frac{|V_{\mathcal{E}'}|^2}{\mathcal{E} - \mathcal{E}'} d\mathcal{E}'. \quad (100)$$

Выбирая для a положительный знак и подставляя $a, b_{\mathcal{E}'}$ в (92), находим выражение для волновой функции автоионизационного уровня:

$$\Psi_{\mathcal{E}} = a \left\{ \varphi + \frac{1}{V_{\mathcal{E}}} [\mathcal{E} - E_{\varphi} - F(\mathcal{E})] \psi_{\mathcal{E}} \right\} + aP \int \frac{V_{\mathcal{E}'} \psi_{\mathcal{E}'}}{\mathcal{E} - \mathcal{E}'} d\mathcal{E}'. \quad (101)$$

Коэффициент a в (92) при функции дискретного состояния φ равен единице в нулевом приближении, а при включении взаимодействия с континуумом «размазывается» и становится функцией от $\mathcal{E}$. Вероятность нахождения уровня $|a_{\mathcal{E}}|^2$ достигает максимума при энергии $\mathcal{E} = E_r$:

$$E_r = E_{\varphi} + F(E_r), \quad (102)$$

называемой резонансной энергией. Таким образом, взаимодействие с континуумом не только расширяет уровень, но и сдвигает его на величину F . Если E_r удалено от края ионизации, то $V_{\mathcal{E}}$ и F слабо зависят от $\mathcal{E}$ и вклады в F от $\mathcal{E}' > E_r$ и $\mathcal{E}' < E_r$, имеющие противоположные знаки, почти компенсируют друг друга.

Если $V_{\mathcal{E}}$ и F в области резонанса можно считать постоянными, то $|a_{\mathcal{E}}|^2$ (99) изображается симметричной лоренцевой кривой (рис. 8, а), ширина которой на полувысоте равна:

$$\Gamma = 2\pi V_{\mathcal{E}}^2 = 2\pi |\langle \psi_{\mathcal{E}} | H | \varphi \rangle|^2. \quad (103)$$

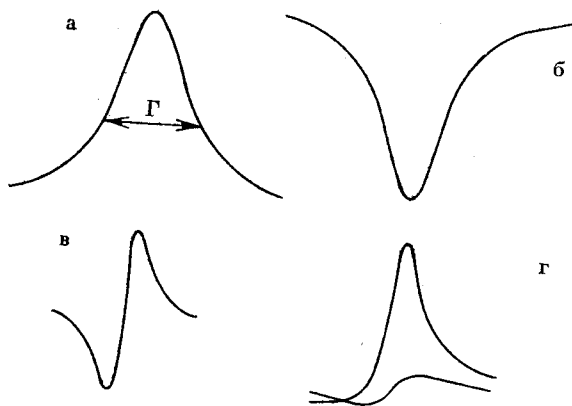


Рис. 8. Автоионизационные резонансы различной формы, возможные в сечении ионизации атома в окрестности автоионизационного уровня

Из соотношения между шириной уровня и полной вероятностью распада возбужденного состояния (9.6) следует выражение для вероятности безрадиационного распада автоионизационного состояния (в единицу времени):

$$W = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \psi_{\mathcal{E}} | H | \varphi \rangle|^2. \quad (104)$$

При выводе исходных уравнений (94), (95) предполагалось, что функции φ и $\psi_{\mathcal{E}}$ ортогональны между собой. Если это условие не выполняется, то следует более общее выражение для W :

$$W = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \psi_{\mathcal{E}} | H - \mathcal{E} | \varphi \rangle|^2. \quad (105)$$

Принятое здесь предположение о постоянстве величин $F(\mathcal{E})$ и $V_{\mathcal{E}}$ в области резонанса нарушается в случае сильного взаимодействия с континуумом — в первую очередь для $F(\mathcal{E})$. Тогда (99) можно преобразовать, используя разложение функции

$$f(\mathcal{E}) = \mathcal{E} - E_{\varphi} - F(\mathcal{E}) \quad (106)$$

в ряд Тейлора в окрестности резонансной энергии E_r и сохраняя в нем первый не исчезающий член

$$f(\mathcal{E}) \approx \left. \frac{df(\mathcal{E})}{d\mathcal{E}} \right|_{\mathcal{E}=E_r} (\mathcal{E} - E_r) = [z(E_r)]^{-1} (\mathcal{E} - E_r). \quad (107)$$

Здесь z — так называемый спектроскопический фактор

$$z \equiv z(E_r) = \left[1 - \left. \frac{\partial}{\partial \mathcal{E}} F(\mathcal{E}) \right|_{\mathcal{E}=E_r} \right]^{-1}. \quad (108)$$

Подставляя (107) в (99), находим

$$|a_{\mathcal{E}}|^2 = \frac{z^2 |V_{\mathcal{E}}|^2}{(\mathcal{E} - E_r)^2 + (\pi z |V_{\mathcal{E}}|^2)^2} \quad (109)$$

и, следовательно,

$$W = \frac{2\pi}{\hbar} z |\langle \psi_{\mathcal{E}} | H | \varphi \rangle|^2. \quad (110)$$

Рассмотрим возбуждение атома из состояния дискретного спектра γ в автоионизационное состояние и возникающие при этом интерференционные эффекты. Используя выражение для $\psi_{\mathcal{E}}$ (101), амплитуду перехода, описываемого оператором O , можно представить в виде

$$\begin{aligned} \langle \Psi_{\mathcal{E}} | O | \Psi_{\gamma} \rangle &= a^* \langle \Phi_{\mathcal{E}} | O | \Psi_{\gamma} \rangle + a^* \pi V_{\mathcal{E}}^* \kappa \langle \psi_{\mathcal{E}} | O | \Psi_{\gamma} \rangle = \\ &= \frac{1}{\pi V_{\mathcal{E}} (1 + \kappa^2)^{1/2}} \langle \Phi_{\mathcal{E}} | O | \Psi_{\gamma} \rangle + \frac{\kappa}{(1 + \kappa^2)^{1/2}} \langle \psi_{\mathcal{E}} | O | \Psi_{\gamma} \rangle, \end{aligned} \quad (111)$$

где редуцированная энергия κ определена согласно (98), а $\Phi_{\mathcal{E}}$ представляет собой модифицированную функцию φ (с учетом смеси волновых функций континуума):

$$\Phi_{\mathcal{E}} = \varphi + P \int \frac{V_{\mathcal{E}'} \psi_{\mathcal{E}'}}{\mathcal{E} - \mathcal{E}'} d\mathcal{E}'. \quad (112)$$

Если возбуждение возможно лишь в состояние φ , а матричные элементы $\langle \psi_{\mathcal{E}} | O | \Psi_{\gamma} \rangle$ равны нулю, то линия возбуждения представляет собой сдвинутую и расширенную взаимодействием с континуумом линию перехода между двумя уровнями дискретного спектра (рис. 8, а).

Если матричный элемент $\langle \varphi | O | \Psi_{\gamma} \rangle$ равен нулю, то сечение возбуждения в континуум (сечение ионизации) имеет провал при энергии, равной энергии автоионизационного уровня (рис. 8, б).

В общем случае квадрат амплитуды перехода содержит, кроме членов, соответствующих возбуждению в состояние φ и континуум, еще и интерференционный член. Величина $\kappa(\mathcal{E})$ становится равной нулю при $\mathcal{E} = E_r$, а когда $\mathcal{E}$ проходит это значение, меняет знак. Поскольку второй член в (111) содержит κ в первой степени, а первый — ее квадрат, то интерференция с одной стороны резонанса является деструктивной, а с другой — конструктивной (рис. 8, в, г).

Введем параметр Фано:

$$q = \frac{\langle \Phi_{\mathcal{E}} | O | \Psi_{\gamma} \rangle}{\pi V_{\mathcal{E}}^* \langle \psi_{\mathcal{E}} | O | \Psi_{\gamma} \rangle}. \quad (113)$$

$1/2\pi q^2$ приблизительно равно отношению сечения возбуждения в состояние φ к сечению ионизации в полосу невозмущенного континуума шириной Γ .

Согласно (111), (113), сечение в окрестности автоионизационного уровня можно факторизовать:

$$|\langle \Psi_{\mathcal{E}} | O | \Psi_{\gamma} \rangle|^2 = |\langle \psi_{\mathcal{E}} | O | \Psi_{\gamma} \rangle|^2 \frac{(q + \kappa)^2}{1 + \kappa^2}. \quad (114)$$

Первый множитель в правой части представляет собой слабо зависящее от $\mathcal{E}$ фоновое сечение, а второй описывает резонансное изменение сечения вблизи автоионизационного уровня. q и κ во многих случаях можно считать параметрами, не зависящими от $\mathcal{E}$.

Если взаимодействие дискретного состояния с континуумом является слабым, то при малом $V_{\mathcal{E}}$ параметр q достаточно большой и резонанс описывается симметричным лоренцевым контуром. При q порядка нескольких единиц для резонанса характерна ярко выраженная асимметрия [130].

Формула (114) широко используется не только для теоретического, но и для полумэмпирического описания изолированных автоионизационных резонансов в сечениях фотоионизации или неупругого рассеяния электронов атомами. Ее обобщение для резонансов в угловом и энергетическом распределениях электронов, испускаемых атомами, было дано в [132, 133].

Случай одного изолированного дискретного состояния, взаимодействующего с несколькими континуумами $\beta\mathcal{E}$, сводится к выше рассмотренному случаю — одно дискретное состояние + один континуум [131, 130]. Путем унитарной трансформации функций $\psi_{\beta\mathcal{E}}$ можно ввести модифицированные континуумы, лишь один из которых взаимодействует с рассматриваемым дискретным состоянием. Волновая функция этого взаимодействующего континуума выражается через $\psi_{\beta\mathcal{E}}$ следующим образом [131]:

$$\psi'_{1\mathcal{E}} = \frac{\sum_{\beta} V_{\beta\mathcal{E}} \psi_{\beta\mathcal{E}}}{\left[\sum_{\beta} |V_{\beta\mathcal{E}}|^2 \right]^{1/2}}, \quad V_{\beta\mathcal{E}} = \langle \psi_{\beta\mathcal{E}} | H | \varphi \rangle. \quad (115)$$

Использование $\psi'_{1\mathcal{E}}$ вместо $\psi_{\mathcal{E}}$ в (91), (92) и последующих выражениях представляет собой их обобщение для случая многих континуумов. В частности, полная вероятность безрадиационного распада дискретного состояния получается равной сумме вероятностей перехода в различные континуумы:

$$W = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \psi'_{1\mathcal{E}} | H | \varphi \rangle|^2 = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\beta} |\langle \psi_{\beta\mathcal{E}} | H | \varphi \rangle|^2. \quad (116)$$

Поскольку при ионизации атома резонансное изменение сечения в окрестности автоионизационного уровня имеет место лишь в одном модифицированном канале, а переходы в другие невзаимодействующие континуумы не испытывают влияния дискретного состояния, то спектр будет представлять собой наложение резонансной функции на монотонно меняющийся фон.

Для описания перекрывающихся резонансов следует применять более общую теорию многих дискретных уровней, взаимодействующих с одним [130] или несколькими [130, 134, 135] континуумами. Это является достаточно сложной математической задачей, которая пока практически решалась лишь в немногочисленных бо-

лее простых случаях. Уровни атомов с внутренними вакансиями, имеющие одинаковую симметрию, обычно удалены друг от друга, кроме того, число важных для процесса возбуждения уровней сокращается из-за существования эффективного потенциального барьера (разд. 3.3), поэтому для интерпретации рентгеновских спектров поглощения и оже-спектров в основном применяется модель изолированного резонанса, взаимодействующего со многими континуумами.

Описание автоионизационных уровней может быть обобщено путем учета не только безрадиационного, но и радиационного каналов их распада [135—137]. Для этого атом следует рассматривать совместно с электромагнитным полем и использовать гамма-функции, а также волновые функции всей этой системы. Тогда к автоионизационной ширине резонанса добавляется радиационная ширина — их сумма представляет собой полную естественную ширину.

3. СТРУКТУРА ЭЛЕКТРОННЫХ ОБОЛОЧЕК АТОМА. КОНФИГУРАЦИИ С ВАКАНСИЯМИ

При образовании рентгеновских и электронных спектров участвуют конфигурации с вакансиями и нормальные конфигурации атомов. Поскольку нормальные конфигурации лучше исследованы и являются более простыми, в этой главе основное внимание уделено конфигурациям с внутренними вакансиями.

Конфигурации с вакансиями во внутренних оболочках обладают рядом особенностей: их состояния являются автоионизационными, короткоживущими, для них существенны релятивистские эффекты, энергетический спектр имеет специфический (в случае одной вакансии — квазичастичный) характер. Некоторые из этих вопросов (теоретическое описание автоионизационных уровней, учет релятивистских эффектов) уже рассматривались в предыдущих главах, короткое время жизни высоковозбужденных состояний атома и его последствия (большая ширина спектральных линий, связь между процессами возбуждения и распада состояния) будут обсуждаться в гл. 5, 7—9. В настоящей главе рассматривается симметрия между вакансиями и электронами, квазичастичные свойства вакансий и влияние вакансий на характеристики атома (разд. 3.1), основные типы связи (разд. 3.2) и корреляций (разд. 3.4) между электронами в различных конфигурациях, коллапс возбужденного электрона и обусловленные этим аномалии в свойствах атома (разд. 3.3).

3.1. Симметрия между вакансиями и электронами. Вакансия как квазичастица

Наряду с обозначениями оболочек и подоболочек, использованными в предыдущих главах, в рентгеновской и электронной спектроскопии часто употребляются символы Бора—Костера: буквы

$K, L, M, N, O, P, Q, \dots$ обозначают соответственно слои с главным квантовым числом $n=0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, \dots$, а подоболочки нумеруются в порядке увеличения l и для данного l — квантового числа j :

$1s_{1/2}$	$2s_{1/2}$	$2p_{1/2}$	$2p_{3/2}$	$3s_{1/2}$	$3p_{1/2}$	$3p_{3/2}$	$3d_{3/2}$	$3d_{5/2}$
K	L_1	L_2	L_3	M_1	M_2	M_3	M_4	M_5
$4s_{1/2}$	$4p_{1/2}$	$4p_{3/2}$	$4d_{3/2}$	$4d_{5/2}$	$5s_{1/2} \dots$			
N_1	N_2	N_3	N_4	N_5	$O_1 \dots$			

Те же нижние символы используются и для обозначения состояний атома с вакансией в данной подоболочке. В случае возбужденных конфигураций с открытыми оболочками удобнее указывать распределение электронов в оболочках (обычно — лишь в открытых) или только вакансии в них ($nl^{-N} \equiv nl^{4l+2-N}$).

Замена электронов вакансиями возможна не только в обозначении конфигурации, но имеет более глубокий смысл. Для рассмотрения симметрии между электронами и вакансиями особенно удобно представление вторичного квантования. В случае атома (или остова) с заполненными оболочками оператор уничтожения электрона одновременно является оператором рождения вакансии, а оператор рождения электрона — оператором уничтожения вакансии. Это позволяет полностью переходить от описания электронов к описанию вакансий [47, 49, 53]. Основное состояние атома тогда представляет вакуумное состояние для вакансий и т. п.

Эта симметрия нарушается взаимодействием между электронами; при его учете вакансию следует рассматривать как квазичастицу, движущуюся не в поле ядра, а в некотором эффективном поле атома. Однако в одноконфигурационном приближении сферически симметричного поля нарушение симметрии между электронами и вакансиями происходит лишь в радиальном пространстве; симметрия сохраняется в спиновом и орбитальном пространствах, в которых электроны описываются теми же одноэлектронными волновыми функциями, что и в отсутствие взаимодействия. Это позволяет получить соотношения между спин-угловыми частями матричных элементов сопряженных конфигураций (имеющих одинаковые числа электронов и вакансий в тех же оболочках, например, l^N и l^{4l+2-N}).

Введем оператор конъюгации C , под действием которого оператор $a^{(qls)}$ изменяет проекцию квазиспинового ранга [40]:

$$Ca_{pm\mu}^{(qls)} C^{-1} = (-1)^{q-p} a_{-pm\mu}^{(qls)}. \quad (1)$$

Согласно (1.89), C преобразует оператор рождения электрона в оператор его уничтожения, и наоборот:

$$Ca^\dagger C^{-1} = \bar{a}, \quad C\bar{a} C^{-1} = -a^\dagger. \quad (2)$$

Из (2) следуют правила преобразования под действием оператора C операторов $V^{(k_1 k_2 k_3)}$ (1.90), Q_z (1.87) и его собственной волновой функции $|\gamma Q M_Q\rangle$ [40]:

$$C V_{q_1 q_2 q_3}^{(k_1 k_2 k_3)} C^{-1} = (-1)^{k_1 - q_1} V_{-q_1 q_2 q_3}^{(k_1 k_2 k_3)}, \quad (3)$$

$$C Q_z C^{-1} = -Q_z, \quad (4)$$

$$C |\gamma Q M_Q\rangle = (-1)^{Q - M_Q} |\gamma Q - M_Q\rangle. \quad (5)$$

Соотношение (5) с учетом (1.88) принимает вид

$$C |I^N \gamma\rangle = (-1)^{2I+1 - \frac{N+v}{2}} |I^{4I+2-N} \gamma\rangle. \quad (6)$$

Таким образом, каждому состоянию γ частично заполненной оболочки I^N соответствует такое же состояние почти заполненной оболочки, иными словами, сопряженные конфигурации имеют те же термы (принцип вакансий Паули).

Из соотношений (2)–(6) следуют соотношения между генеалогическими коэффициентами, а также между матричными элементами для частично и почти заполненных оболочек, которые были приведены в гл. 1 без доказательств.

Согласно (1.130), диагональные матричные элементы оператора спин-орбитального взаимодействия H^{so} для конфигураций I^N и I^{4I+2-N} имеют противоположные знаки. Если недиагональные матричные элементы малы, то это приводит к обращению уровней терма при переходе от частично к почти заполненной оболочке.

Спин-угловая часть матричного элемента оператора электростатического взаимодействия для конфигураций I^N и I^{4I+2-N} отличается на величину, не зависящую от терма, однако если исключить из H^e среднюю энергию $\bar{E}^e$, то редуцированный коэффициент $f_k^e(I^N)$ получается одинаковым для сопряженных конфигураций. Собственные значения чисто скалярных операторов H^k и H^p , а также релятивистских поправок H^m и H^d пропорциональны числу электронов в оболочке и не симметричны относительно замены $N \rightarrow 4I+2-N$.

В приближении Хартри—Фока—Паули при учете основных взаимодействий энергия оболочки с одной вакансией равна:

$$E(nl^{4I+1}j) = (4I+1)[I(nl) + R(nl)] - \frac{2I}{2I+1} \sum_{k>0} \langle I || C^{(k)} || I \rangle^2 F^k(nl, nl) + \\ + 2I(4I+1)F^0(nl, nl) - \frac{1}{2} [j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)] \zeta_{nl}, \quad (7)$$

где $R(nl)$ обозначает одноэлектронный матричный элемент операторов релятивистских поправок H^m и H^d (1.206).

С другой стороны, в том же приближении энергия одного электрона в поле ядра Z имеет выражение:

$$E(nlj) = I(nl) + R(nl) + \frac{1}{2} [j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)] \zeta_{nl}. \quad (8)$$

При использовании теоремы вириала и алгебраических выражений для интегралов относительно водородоподобных волновых функций [54] выражение (8) сводится [39] к обычной формуле:

$$E(nlj) = -Rhc \left[\frac{Z^2}{n^2} + \frac{\alpha^2 Z^4}{n^4} - \left(\frac{n}{j+1/2} - \frac{3}{4} \right) \right]. \quad (9)$$

Здесь R — постоянная Ридберга для бесконечной массы (зависимостью энергии электронов от массы ядра здесь и в дальнейшем будем пренебрегать).

Чтобы преобразовать выражение (7) к такому же виду, из $E(l^{4l+1})$ следует вычесть энергию заполненной оболочки, рассчитанную с одинаковыми радиальными волновыми функциями:

$$\begin{aligned} E(nlj^{-1}) &= E(nl^{4l+1}j) - E(nl^{4l+2}) = \\ &= -[I(nl) + R(nl)] - \frac{1}{2} [j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)] \zeta_{nl} - \\ &- (4l+1)F^0(nl, nl) + [l]^{-1} \sum_{k>0} \langle l \| C^{(k)} \| l \rangle^2 F^k(nl, nl). \end{aligned} \quad (10)$$

Уравнение (10) по сравнению с (8) содержит дополнительные члены, происходящие от электростатического взаимодействия внутри оболочки (если в конфигурации имеются другие заполненные оболочки K_0 , то при вычитании из $E(K_0l^{4l+1})$ энергии $E(K_0l^{4l+2})$ появляются также члены, соответствующие взаимодействию l -электрона с заполненными оболочками). Волновая функция $P_{nl}(r)$ приближенно описывается водородоподобной функцией с эффективным зарядом ядра $Z_{nl}^* = Z - \sigma_{nl}$, где σ_{nl} — постоянная экранирования, определяемая по Хартри [37]:

$$\sigma_{nl} = Z - \frac{3n^2 - l(l+1)}{2\bar{r}_{nl}}; \quad \bar{r}_{nl} = \langle nl | r | nl \rangle. \quad (11)$$

Выражая интегралы в (10) относительно водородоподобных функций через степени $(Z - \sigma)$, (7) представляем в виде:

$$E(nlj^{-1}) = Rhc \left[\frac{(Z - \sigma'_{nl})^2}{n^2} + \frac{\alpha^2 (Z - \sigma_{nlj})^4}{n^4} - \left(\frac{n}{j+1/2} - \frac{3}{4} \right) \right]. \quad (12)$$

Во втором слагаемом, описывающем релятивистские поправки, к σ_{nl} добавлено квантовое число j . Величина σ_{nlj} иногда называется постоянной внутреннего экранирования — она в основном зависит от заряда внутренних по отношению к nl оболочек, экранирующих поле ядра. В σ'_{nl} включены дополнительные кулоновские члены, содержащиеся в (10), которые соответствуют взаимодействию со всеми заполненными оболочками и имеют иную зависимость от Z , чем потенциальная и кинетическая энергии, поэтому σ'_{nl} уже является функцией от атомного номера и определяется как внутренними, так и внешними по отношению к nl оболочками атома. Это постоянная полного экранирования [1, 55].

Формула для энергии внутренней вакансии (12) остается в

силе и при наличии в атоме открытых оболочек, если они слабо взаимодействуют с вакансией. Энергия вакансии (12) имеет противоположный знак по сравнению с энергией электрона (9), поэтому уровни атома с вакансией соответствуют перевернутому спектру одноэлектронного атома: уровень имеет тем большую положительную энергию, чем в более глубокой оболочке находится вакансия, а основной уровень соответствует вакансии во внешней валентной оболочке. Сохраняя в (12) лишь первый основной член, получаем закон Мозли для уровня конфигурации с вакансией.

Общий метод описания вакансии как квазичастицы представляет диаграммная теория возмущений, при этом более удобным оказывается ряд Бриллюэна—Вигнера [138, 139]. Вакансия в замороженном поле других электронов — это идеализированная или замороженная вакансия, которая изображается сплошной линией, направленной вниз (рис. 9). Образовавшаяся вакансия притягивает окружающий электронный заряд. Эта релаксация электрон-

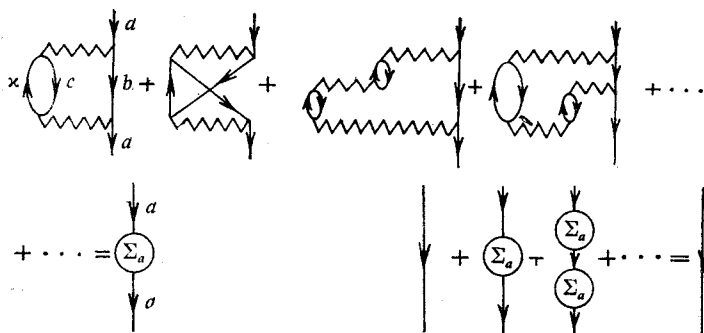


Рис. 9. Ряд диаграмм, изображающий вакансию как квазичастицу с учетом ее рассеяния на окружающих электронах

ных оболочек может рассматриваться как рассеяние вакансии на электронах, в результате которого возникают реальные и виртуальные возбуждения. Последние изображаются фрагментами диаграмм (не содержащими внешних линий), которые можно вставить в линию вакансии, разрезав ее посередине. Это взаимодействие с электронами изменяет энергию вакансии: $-\varepsilon_a$ на $-\varepsilon_a - \Sigma_a$, где Σ_a — поправка, называемая собственной энергией вакансии. Вклад отдельной диаграммы в собственную энергию описывается частью диаграммы, получаемой путем отсечения от нее сверху и снизу вакантной линии. Вклад определяется по правилам, указанным в разд. 2.3, только к энергетическому знаменателю D (2.80) следует добавлять E — искомую энергию состояния с вакансией (эта величина с обратным знаком равна энергии связи удаленного электрона). Например, вклад от первой диаграммы ряда, представленного на рис. 9, равен:

$$- \sum'_{xbc} \frac{|\langle cb | h_{12}^e | xa \rangle|^2}{\varepsilon_c + \varepsilon_b - \varepsilon_x + E + i\eta} \quad (13)$$

Бесконечный ряд диаграмм описывает вакансию-квазичастицу, которая изображена на том же рисунке утолщенной линией, направленной вниз. Собственная энергия квазичастицы получается путем суммирования вкладов диаграмм этого ряда и содержит реальную и мнимую части. Мнимая часть происходит от диаграмм, которые соответствуют возбуждениям с сохранением энергии (тогда энергетический знаменатель имеет сингулярность и к нему необходимо добавлять малую мнимую величину $i\eta$). Таким образом, возбуждения, удовлетворяющие закон сохранения энергии, вносят вклады в вещественную и мнимую части собственной энергии, а энергетически запрещенные возбуждения — лишь в вещественную часть.

Для описания формы автоионизационного уровня удобно ввести спектральную функцию вакансии [138] (ср. с (2.99)):

$$A_a(E) = \frac{1}{\pi} \operatorname{Im} \frac{i1}{E - \varepsilon_a - \Sigma_a(E)} = \frac{1}{\pi} \frac{\operatorname{Im} \Sigma_a(E)}{[E - \varepsilon_a - \operatorname{Re} \Sigma_a(E)]^2 + [\operatorname{Im} \Sigma_a(E)]^2}. \quad (14)$$

В случае невзаимодействующей вакансии спектральная функция превращается в δ -функцию:

$$A_a(E) \sim \delta(E - \varepsilon_a). \quad (15)$$

Если собственную энергию вакансии в окрестности уровня считать постоянной величиной, то (14) представляет собой лоренцевый контур с оже-шириной, равной:

$$\Gamma_a = 2 \operatorname{Im} \Sigma_a(E_r), \quad (16)$$

где E_r — резонансная энергия.

При учете зависимости $E - \varepsilon_a - \operatorname{Re} \Sigma_a$ от энергии в приближении первого члена ряда Тейлора, аналогично как в (2.109), получается более общее выражение, содержащее спектроскопический фактор z :

$$\Gamma_a = 2z_a(E_r) \operatorname{Im} \Sigma_a(E_r), \quad (17)$$

$$z_a(E_r) = \left(1 - \frac{\partial}{\partial E} \operatorname{Re} \Sigma_a(E)\right)_{E=E_r}^{-1}. \quad (18)$$

Релаксацию атома при образовании вакансии можно разделить на монопольную релаксацию, происходящую с сохранением орбитального квантового числа l вакансии при ее рассеянии на окружающих электронах, и мультипольную — без сохранения l . Основная часть монопольной релаксации — релаксация в рамках данной конфигурации иона — учитывается приближением Хартри—Фока. Собственная энергия вакансии в этом приближении равна разности купмэновской и хартри-фоковской энергий связи и совпадает с энергией релаксации, которая часто используется в качестве меры релаксации атома при образовании вакансии в одноконфигурационном приближении. Исходя из определения энергии релаксации как разности хартри-фоковских полных энергий

иона, рассчитанных с замороженными волновыми функциями атома ($E'(a^{-1})$) и с функциями этой конфигурации, получаем:

$$E^{rx}(a^{-1}) = E'(a^{-1}) - E(a^{-1}) = \\ = (E'(a^{-1}) - E) - (E(a^{-1}) - E) = |\varepsilon_a| - I_a = \Sigma_a^{HF} > 0. \quad (19)$$

Энергия релаксации имеет величину от долей до примерно 100 эВ [9]. Она тем больше, чем в более глубоком слое находится вакансия, а при увеличении атомного номера растет почти линейно.

Образование вакансии наиболее сильно влияет на характеристики не соседних с вакансией, а внешних, слабо связанных оболочек [140]. Изменение постоянной экранирования для валентного электрона при образовании внутренней вакансии может достигать двух и даже трех единиц (рис. 10), т. е. эффект вакансии соответствует увеличению заряда ядра в нейтральном атоме на несколько единиц. Это объясняется тем, что при удалении элект-

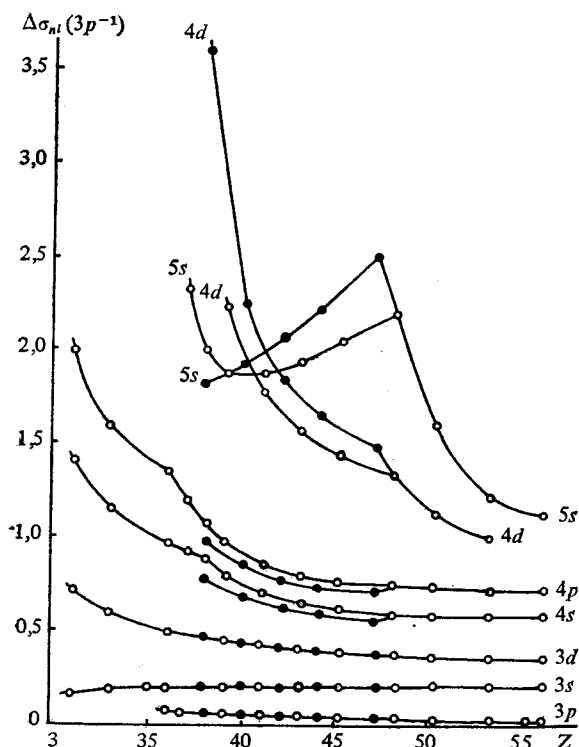


Рис. 10. Изменение постоянной экранирования σ_{nl} для различных nl -электронов при образовании $3p^{-1}$ -вакансии (результаты расчета методом Хартри—Фока [140]): $\Delta\sigma_{nl}(n'l'^{-1}) = \sigma_{nl} - \sigma_{nl}(n'l'^{-1})$. В атомах с застраивающейся d^N -оболочкой темные точки соответствуют конфигурациям $d^{N-1}s^2$, а светлые — конфигурациям d^N .

рона меняется асимптотика потенциала самосогласованного поля, а относительное изменение потенциала растет с увеличением γ .

При помощи теоремы Купмэнса получается приближенное соотношение [141]

$$\Delta \epsilon_a(b^{-1}) \approx \Delta \epsilon_b(a^{-1}), \quad (20)$$

согласно которому изменение энергии электрона a при образовании вакансии b^{-1} приближенно (обычно с точностью порядка нескольких процентов) равно изменению энергии электрона b при образовании вакансии a^{-1} .

Учет не только монопольной или радиальной, но и угловой релаксаций электронных оболочек соответствует описанию состояния с вакансией в многоконфигурационном приближении. В случае сильного смешивания конфигураций квазичастичная картина нарушается и даже совсем теряет силу. Например, $4p_{1/2}^{-1}$ -уровень в Хе вследствие очень сильного взаимодействия с континуумами $4d^{-2}\epsilon l(l=1, 3)$ и соответствующими сериями Ридберга, расплывается в широкую полосу в фотоэлектронном спектре [142, 139]. Понятие вакансии как квазичастицы нарушается и для внутренних вакансий, когда имеет место смешивание со многими континуумами [143]. Сильное смешивание волновой функции состояния с вакансией с функциями непрерывного спектра соответствует большой комплексной части собственной энергии вакансии, и исходя из свойств спектральной функции можно сформулировать следующее условие применимости квазичастичного представления [144]:

$$\operatorname{Re} \Sigma_a(E) \gg |\operatorname{Im} \Sigma_a(E)|. \quad (21)$$

В [145] было предложено менее жесткое условие.

3.2. Типы связи и энергетический спектр

В атоме возможен различный порядок связывания моментов электронов — тип связи. Реализация того или другого типа связи зависит от относительной величины взаимодействий, связывающих моменты электронов: в первую очередь связываются моменты более сильным взаимодействием [38, 46].

Сначала рассмотрим связывание моментов двух электронов в нерелятивистском приближении. Прямое электростатическое отталкивание между электронами h_a^e связывает только их орбитальные моменты и не затрагивает спиновых моментов (рис. 11). С другой стороны, обменное электростатическое взаимодействие h_{ex}^e связывает также и спиновые моменты. Спин-орбитальное взаимодействие объединяет орбитальный и спиновый моменты каждого электрона в полный одноэлектронный момент.

Если преобладает электростатическое взаимодействие между электронами:

$$h_a^e, h_{ex}^e \gg h_1^{so}, h_2^{so}, \quad (22)$$

то реализуется LS -связь:

$$\mathbf{l}_1 + \mathbf{l}_2 = \mathbf{L}, \quad \mathbf{s}_1 + \mathbf{s}_2 = \mathbf{S}, \quad \mathbf{L} + \mathbf{S} = \mathbf{J}. \quad (23)$$

Если справедливо обратное неравенство:

$$h_1^{so}, h_2^{so} \gg h_d^e, h_{ex}^e, \quad (24)$$

то имеет место jj -связь:

$$\mathbf{l}_1 + \mathbf{s}_1 = \mathbf{j}_1, \quad \mathbf{l}_2 + \mathbf{s}_2 = \mathbf{j}_2, \quad \mathbf{j}_1 + \mathbf{j}_2 = \mathbf{J}. \quad (25)$$

Эти два типа связи называются однородными (оба электрона участвуют в них симметричным, равноправным образом). Возможны еще два неоднородных или парных типа связи. При условии

$$h_d^e \gg h_1^{so} \gg h_{ex}^e, h_2^{so} \quad (26)$$

реализуется LK -связь:

$$\mathbf{l}_1 + \mathbf{l}_2 = \mathbf{L}, \quad \mathbf{L} + \mathbf{s}_1 = \mathbf{K}, \quad \mathbf{K} + \mathbf{s}_2 = \mathbf{J}, \quad (27)$$

а в случае

$$h_1^{so} \gg h_d^e \gg h_{ex}^e, h_2^{so} \quad (28)$$

— jK -связь:

$$\mathbf{l}_1 + \mathbf{s}_1 = \mathbf{j}_1, \quad \mathbf{j}_1 + \mathbf{l}_2 = \mathbf{K}, \quad \mathbf{K} + \mathbf{s}_2 = \mathbf{J}. \quad (29)$$

Приближенной мерой взаимодействий в вышеприведенных неравенствах могут служить значения основных радиальных интегралов $F^2(n_1 l_1, n_2 l_2)$, $G^{[L_1 - L_2]}(n_1 l_1, n_2 l_2)$, $F^2(nl, nl)$ и ζ_{nl} [38].

В релятивистском приближении одноэлектронная волновая функция зависит от квантового числа j , поэтому возможен единственный тип связи — jj -связь.

Моменты эквивалентных электронов связываются лишь равноправным образом, следовательно, внутри оболочки или подоболочки возможна только LS - или jj -связь. В легких атомах, а также в валентных и субвалентных оболочках тяжелых атомов при небольших значениях эффективного заряда ядра доминирует электростатическое взаимодействие между электронами, поэтому имеет место LS -связь. С увеличением эффективного заряда ядра спин-орбитальное взаимодействие растет в четвертой степени, а электростатическое взаимодействие — лишь линейно, поэтому связь приближается к jj -типу. При этом важна величина орбитального квантового числа l : электроны с большим l располагаются более тесно и сильнее отталкивают друг друга, в то время как постоянная спин-орбитального взаимодействия, наоборот, уменьшается с увеличением l вследствие удаления от ядра из-за центробежного эффекта. Таким образом, jj -связь реализуется только внутри ва-

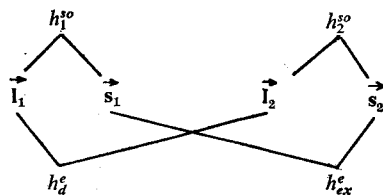


Рис. 11. Связи между орбитальными и спинowymi моментами двух электронов, обусловленные прямым (h_d^e) и обменным (h_{ex}^e) электростатическим взаимодействием между ними, а также спин-орбитальным взаимодействием (h^{so})

лентной p -оболочки в тяжелых атомах, а также во внутренних оболочках с вакансиями в средних и тяжелых атомах.

Между оболочками возможны все четыре типа связи. Внутренняя вакансия обычно связывается с внешней открытой оболочкой при помощи jj - или jK -связи. Почти чистые негомогенные связи jK и LK иногда реализуются между остовом и возбужденным электроном, особенно если он имеет большой орбитальный момент [38, 46]. В изоэлектронном ряду или при увеличении степени ионизации атома связь приближается к jj -связи.

Переход от волновых функций одного типа связи к функциям другого типа связи в нерелятивистском приближении осуществляется при помощи матриц преобразования (прил. 3). Например, от LS - к JJ -связи между двумя оболочками или двумя неэквивалентными электронами — при помощи матрицы

$$\begin{aligned} &\langle L_1 L_2 L, S_1 S_2 S \ J | L_1 S_1 J_1, L_2 S_2 J_2 J \rangle = \\ &= [L, S, J_1, J_2]^{1/2} \begin{Bmatrix} L_1 & S_1 & J_1 \\ L_2 & S_2 & J_2 \\ L & S & J \end{Bmatrix}. \end{aligned} \quad (30)$$

Вследствие ее унитарности обратный переход осуществляется при помощи той же матрицы.

Практически чистая связь в атоме имеет место в сравнительно редких случаях, например, для основного терма нормальной конфигурации. Волновые функции чистой связи используются лишь как исходный базис при формировании матрицы энергии. Путем диагонализации этой матрицы получаются их линейные комбинации — волновые функции промежуточной связи; они и используются для нахождения вероятностей переходов и других атомных величин. Результаты расчета в промежуточной связи не зависят от выбора исходной чистой связи, хотя использование более реалистичного базиса делает возможным обозначение уровней квантовыми числами чистой связи (по наибольшему весовому коэффициенту).

Для оценки чистоты связи используется средняя чистота — усредненный квадрат весового коэффициента в разложении волновой функции промежуточной связи [46].

Классификация уровней квантовыми числами чистой связи сопряжена с некоторыми трудностями. Вследствие того, что большинство квантовых чисел соответствует операторам, не коммутирующим с гамильтонианом, матрица энергии в случае конфигураций с открытыми оболочками содержит много недиагональных элементов, а термы сильно смешиваются во всех типах связи. Тогда максимальный вес в разложениях волновых функций нескольких уровней с одинаковым J может соответствовать одному и тому же терму, в то время как некоторые термы не выделяются по весовому коэффициенту ни в одной функции промежуточной связи. Если рассматривать уровень в изоэлектронном ряду или в ряду

атомов, то он может изменять свое обозначение: в одном атоме соответствовать одному почти чистому терму, а в другом — иному терму того же типа связи. Проиллюстрируем это на примере двух уровней [46]. При диагонализации матрицы энергии

$$\begin{vmatrix} E_1 & E_{12} \\ E_{12} & E_2 \end{vmatrix}$$

(1 соответствует квантовым числам γ_1 , а 2 — γ_2) получаются следующие собственные значения:

$$\mathcal{E}_{1,2} = \frac{E_1 + E_2}{2} \pm E_{12} \left[\left(\frac{E_1 - E_2}{2E_{12}} \right)^2 + 1 \right]^{1/2}. \quad (31)$$

Пусть недиагональный матричный элемент $E_{12} = 0$, а E_1 и E_2 зависят от некоторого параметра χ , при изменении которого от 0 до 1 уровни E_1 и E_2 пересекаются и меняются местами (штриховые прямые на рис. 12). При этом оба состояния остаются чистыми состояниями γ_1 и γ_2 . Если включить малое возмущение E_{12} , то изменение энергий $\mathcal{E}_1$ и $\mathcal{E}_2$, согласно (31), будет изображаться сплошными линиями на том же рисунке. Уровни уже не пересекаются. Однако вследствие малости E_{12} кривые проходят достаточно близко к штриховым линиям и состояния, за исключением области сближения уровней, соответствуют почти чистым состояниям γ_1 и γ_2 . Таким образом, при изменении χ чистое состояние γ_1 превращается в чистое состояние γ_2 .

Более точный, но не слишком экономный способ обозначения уровней сложных конфигураций — указывать несколько смешивающихся термов.

Результаты расчета вероятностей переходов в промежуточной связи могут содержать существенные погрешности для некоторых слабых линий. Это происходит в тех случаях, когда вклады от различных членов разложения по функциям чистой связи имеют противоположные знаки и почти компенсируют друг друга. Для проверки надежности результатов может служить фактор компенсации [46]:

$$\tau = \left[\frac{\left| \sum_{\gamma} \sum_{\gamma'} c_{\gamma}^{\Gamma} \langle \gamma | O | \gamma' \rangle c_{\gamma'}^{\Gamma} \right|^2}{\sum_{\gamma} \sum_{\gamma'} |c_{\gamma}^{\Gamma} \langle \gamma | O | \gamma' \rangle c_{\gamma'}^{\Gamma}|} \right], \quad (32)$$

где c_{γ}^{Γ} — весовой коэффициент разложения волновой функции состояния Γ по функциям чистой связи $|\gamma\rangle$; O — оператор пе-

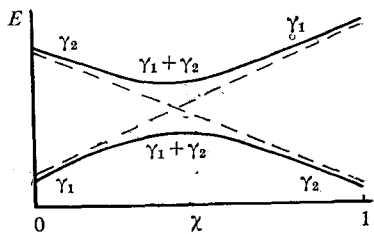


Рис. 12. Изменение энергии двух взаимодействующих (сплошные линии) и невзаимодействующих (пунктирные) уровней в зависимости от энергетического параметра χ

перехода. Сила линии радиационного перехода S (Γ, Γ') может содержать существенную погрешность, если $\tau < (0,05-0,1)$ [46].

Для оценок или предварительной интерпретации сложного энергетического спектра не обязательно проводить детальные расчеты в промежуточной или чистой связи — полезную общую информацию о спектре дают его статистические моменты — средняя энергия, дисперсия и др. Формулы для средней энергии конфигурации в нерелятивистском и релятивистском приближениях уже приводились ((1.137), (1.191)), а отдельные слагаемые дисперсии, соответствующие электростатическому и спин-орбитальному взаимодействиям, имеют выражения [146]:

$$\sigma_e^2(I^N) = \frac{N(N-1)(4l+2-N)(4l+1-N)}{(4l+2)(4l+1)4l(4l-1)} \sum_{k>0} \sum_{k'>0} \left[\frac{2\delta(k, k')}{2k+1} - \frac{1}{(2l+1)(4l+1)} - \left\{ \begin{matrix} l & l & k \\ l & l & k' \end{matrix} \right\} \right] \langle I \| C^{(k)} \| I \rangle^2 \langle I \| C^{(k')} \| I \rangle^2 F^k(l, l) F^{k'}(l, l), \quad (33)$$

$$\sigma_{so}^2(I^N) = \frac{l(l+1)}{4(4l+1)} N(4l+2-N) \zeta_l^2, \quad (34)$$

$$\begin{aligned} \sigma^2(I_1^{N_1} I_2^{N_2}) &= \frac{N_1(4l_1+2-N_1) N_2(4l_2+2-N_2)}{(4l_1+2)(4l_1+1)(4l_2+2)(4l_2+1)} \times \\ &\times \left\{ \sum_{k>0} \sum_{k'>0} \frac{4\delta(k, k')}{2k+1} \langle I_1 \| C^{(k)} \| I_1 \rangle^2 \langle I_2 \| C^{(k')} \| I_2 \rangle^2 F^k(l_1, l_2) F^{k'}(l_1, l_2) + \right. \\ &+ \sum_k \sum_{k'} \left[\frac{4\delta(k, k')}{2k+1} - \frac{1}{(2l_1+1)(2l_2+1)} \right] \langle I_1 \| C^{(k)} \| I_2 \rangle^2 \langle I_1 \| C^{(k')} \| I_2 \rangle^2 \times \\ &\times G^k(l_1, l_2) G^{k'}(l_1, l_2) - 4 \sum_{k>0} \sum_{k'} \left\{ \begin{matrix} l_1 & l_1 & k \\ l_2 & l_2 & k' \end{matrix} \right\} \times \\ &\times \langle I_1 \| C^{(k)} \| I_1 \rangle \langle I_2 \| C^{(k)} \| I_2 \rangle \langle I_1 \| C^{(k')} \| I_2 \rangle^2 F^k(l_1, l_2) G^{k'}(l_1, l_2) \left. \right\}. \quad (35) \end{aligned}$$

Если конфигурация содержит несколько открытых оболочек, то дисперсия равна сумме членов (35) по всем парам оболочек и сумме (33), (34) по всем оболочкам. В случае внутренних оболочек нерелятивистские интегралы следует заменить соответствующими суперпозициями релятивистских интегралов (1.200)—(1.203).

Вклады в дисперсию от различных взаимодействий представляют более точную, чем величина интегралов, оценку силы взаимодействий при выборе типа связи.

Дисперсия энергетического спектра характеризует его ширину ΔE , которую можно оценить по формуле

$$\Delta E = 2[2 \ln 2 \sigma^2]^{1/2} \approx 2,3548 \sqrt{\sigma^2} \quad (36)$$

как ширину нормального распределения уровней энергии.

3.3. Коллапс возбужденного электрона

В конфигурациях с возбужденным электроном при изменении атомного номера, степени ионизации или многоэлектронного состояния атома возможно резкое изменение характеристик этого электрона, даже на несколько порядков. Это явление получило название коллапса волновой функции или коротко — коллапса электрона. Очень ярко он выражен в конфигурациях с вакансией в субвалентной оболочке и может быть причиной различных аномалий в рентгеновских и электронных спектрах [29, 147, 148].

Уравнение Хартри—Фока, определяющее радиальную волновую функцию $P_{nl}(r)$, представляет собой уравнение для одномерного движения с эффективной потенциальной энергией

$$V_{nl}^{ef}(r) = V_{nl}(r) + \frac{l(l+1)}{2r^2}. \quad (37)^*$$

Здесь $V_{nl}(r)$ — потенциальная энергия электрона в поле ядра и других электронов, включающая и ее обменную часть (будем считать, что она аппроксимирована локальной потенциальной функцией типа потенциала Слэтера или в случае безузловой функции $P_{nl}(r)$ получена путем деления обменного члена уравнения Хартри—Фока на эту функцию). Второе слагаемое в (37) представляет собой положительную центробежную энергию. Она быстро возрастает при увеличении l и для $l \geq 2$ становится больше $V(r)$ (имеющей отрицательный знак) не только при малых r , но во многих атомах и на расстояниях порядка (0,5—5) а. е., где притяжение ядра быстро уменьшается из-за его экранировки внутренними электронами. В результате этого функция эффективной потенциальной энергии принимает вид двух потенциальных ям, отделенных положительным потенциальным барьером (рис. 13).

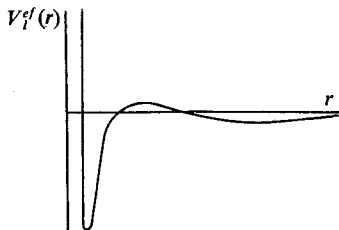


Рис. 13. Функция эффективной потенциальной энергии $V_{nl}^{ef}(r)$, имеющая вид двух ям, отделенных барьером

В конфигурациях с вакансией типа $nl_0^{4l_0+1}nl$ барьер для верхнего 1P -терма еще значительно повышается из-за большого положительного коэффициента при обменном интеграле электростатического взаимодействия (см. разд. 5.2). Для других термов этот коэффициент имеет небольшое отрицательное значение и $V_{nl}^{ef}(r)$ хорошо аппроксимируется потенциальной функцией уравнения ХФ-ср.

В случае возбужденного электрона $V_{nl}^{ef}(r)$ слабо зависит от n , поэтому эту функцию можно считать одинаковой для всей серии Ридберга.

Вследствие малой площади внутренней ямы она содержит лишь несколько уровней, а для некоторых атомов — даже ни одного уровня. В последнем случае основные максимумы всех $P_{nl}(r)$ с

данным l локализованы далеко от ядра в области внешней ямы, которая имеет водородоподобный характер.

При возрастании заряда ядра внутренняя яма углубляется и расширяется. Когда в ней появляется уровень энергии и он становится ниже основного уровня энергии во внешней яме, радиальная волновая функция первого состояния данной серии коллапсирует — ее основной максимум перемещается в область внутренней ямы. При этом любая другая функция $P_{n'l}(r)$ данной серии становится в области внешней ямы подобна прежней $P_{n'-1l}(r)$. Дальнейшее углубление внутренней ямы приводит к коллапсу волновой функции второго состояния и т. д.

В нейтральных атомах с возбужденным валентным nl -электроном коллапс происходит при атомном номере, на единицу меньшем, чем у элемента, в котором впервые в нормальной конфигурации появляется nl -оболочка [149]. Если возбужден электрон из внутренней оболочки, то эффективный заряд ядра для этого электрона больше, чем при нормальном остоле, поэтому коллапс электрона имеет тенденцию происходить при меньшем атомном номере (эта тенденция может нарушаться вышеупомянутой сильной зависимостью $V_{eff}(r)$ от терма).

Коллапс тем более ярко выражен, чем выше и шире потенциальный барьер, поэтому волновая функция и различные характеристики f -электрона изменяются значительно сильнее и резче, чем коллапсирующего d -электрона [149, 147]. Барьер быстро уменьшается с увеличением степени ионизации — он более характерен для нейтральных атомов, однако и в ионах со степенью ионизации 8—10 в изоэлектронном ряду может иметь место немонокотонное изменение сил осцилляторов.

В конфигурациях $l_0^{4_0+1}l$ коллапс l -электрона зависит от многоэлектронных квантовых чисел: для нижней группы термов электрон может быть коллапсировавшим, а для верхнего 1P -терма в одном и том же атоме — локализованным во внешней яме [150]. Использование решений уравнений ХФ-ср, особенно для 1P -терма, может привести к большим погрешностям. С другой стороны, приближение ХФ-т, как показывает сравнение результатов расчета спектров фотопоглощения $4d^{10} \rightarrow 4d^9 4f$ с экспериментальными спектрами [147, 151], дает правильное описание коллапса одного возбужденного электрона, хотя вблизи критического значения эффективного заряда могут быть существенными также корреляционные и релятивистские эффекты. Если во внешней оболочке имеется несколько электронов, то изучение их локализации возможно лишь при снятии ограничения, чтобы они описывались одинаковой радиальной волновой функцией. Результаты расчета радиальных волновых функций спин-поляризованным методом Хартри—Фока свидетельствуют, что в конфигурациях $d^9 f^N$ нейтральных редкоземельных атомов один f -электрон является неколлапсировавшим даже при $N=8$ [100].

В случае малого положительного или отрицательного барьера возможен постепенный коллапс, а также частичное проникнове-

ние в область внутренней ямы возбужденных nl -электронов с различными n [29, 151]. В «переходной» области значений Z , соответствующей опусканию квазинезависимого уровня во внутренней яме в интервале энергий уровней внешней ямы, имеет место очередное резонансное проникновение волновых функций серии Ридберга внутрь атомного остова [152].

Существование положительного потенциального барьера сильно влияет и на движение медленного свободного электрона в поле атома, особенно если во внутренней яме существует квазидискретный уровень с положительной энергией. Когда энергия свободного электрона приближается к энергии такого уровня, $P_{el}(r)$ резонансным образом проникает во внутреннюю область атома [26, 147, 153]. Это явление иногда называется коллапсом волновой функции непрерывного спектра.

Проявление эффектов коллапса электрона и потенциального барьера в рентгеновских и электронных спектрах будет рассматриваться в последующих главах.

3.4. Сильно смешивающиеся конфигурации

Кратко рассмотрим, в каких случаях одноконфигурационное приближение оказывается недостаточным для описания структуры электронных оболочек — имеет место сильное смешивание конфигураций, особенно при наличии внутренней вакансии.

Как известно, конфигурации дискретного спектра смешиваются тем сильнее, чем больше величина межконфигурационных матричных элементов и чем меньше расстояние между уровнями. Взаимодействие дискретного состояния с континуумом, в котором он находится, согласно (2.99), определяется матричным элементом $V_{\mathcal{E}}$ и удалением уровня от края континуума.

Значения межконфигурационных интегралов зависят от степени перекрытия содержащихся в них волновых функций: величина интегралов возрастает, если большинство или все волновые функции имеют одинаковые главные квантовые числа.

Взаимодействие между конфигурациями, соответствующими одному и тому же набору главных квантовых чисел (принадлежащими данному комплексу конфигураций), играет важную роль в субвалентных оболочках при достаточно большом эффективном заряде ядра. Чем больше Z^* , тем более водородоподобны состояния, и если их энергия в основном определяется электростатическим взаимодействием, то конфигурации комплекса становятся квазивыврожденными. Интегралы R^k , как и F^k , G^k , зависят от Z^* линейным образом, а расстояние между уровнями энергии двух конфигураций с вакансиями ведет себя различным образом, если они принадлежат к одному и тому же комплексу или к различным комплексам. Эту зависимость можно оценить, исходя из вы-

ражения (12) и оставляя в нем основной квадратичный член. В первом случае имеем:

$$\Delta E = E_1 - E_2 \sim \frac{(Z - \sigma'_1)^2}{n^2} - \frac{(Z - \sigma'_2)^2}{n^2} = \frac{2(\sigma'_2 - \sigma'_1)}{n^2} \left[Z - \frac{\sigma'_1 + \sigma'_2}{2} \right] \sim Z^*. \quad (38)$$

С другой стороны, при отличающихся главных квантовых числах член с большим n можно опустить, тогда получается квадратичная зависимость от Z^* . Таким образом, $(R^k)^2/(E_1 - E_2)^2$ для конфигураций одного и того же комплекса почти не зависит от Z^* , а в случае поправочной конфигурации, не принадлежащей к комплексу, эта величина уменьшается как $(Z^*)^{-2}$. Смешивание конфигураций комплекса важно в многозарядных ионах без внешних электронов, а также в атомах с вакансиями в промежуточных оболочках. Например, смешивание конечных конфигураций $2p^{-q-1} + 2s^{-2}2p^{-q+1}$ при радиационном распаде ионов $1s^{-1}2p^{-q}$, получаемых в ионно-атомных столкновениях, приводит к появлению интенсивных сателлитов двухэлектронного радиационного перестраивания [154].

Если конфигурации отличаются одним электроном, то для бриллюэновских конфигураций имеет место частичная или полная компенсация членов в межконфигурационном матричном элементе, а при $l' \neq l$ уровни одинаковой четности часто удалены друг от друга. Среди корреляций такого типа следует выделить $(s+d)^N$ смешивание в атомах переходных элементов с открытой d -оболочкой [155, 156, 120]:

$$(s+d)^N \equiv nd^N + nd^{N-1}(n+1)s + nd^{N-2}(n+1)s^2. \quad (39)$$

В случае нормальных конфигураций это смешивание сильнее для конца групп, но при наличии внутренней вакансии оно существенно также для начала групп, особенно предшествующих им элементов с коллапсирующим d -электроном [29, 120].

В конфигурациях с открытыми внешними оболочками обычно важны двух- и одноэлектронные возбуждения из одной оболочки в другую, а также двухэлектронные возбуждения в ближайшие незаполненные оболочки [45, 123, 157].

Конфигурация с внутренней вакансией $n_1 l_1 j_1^{-1}$ сильно взаимодействует с конфигурациями непрерывного спектра (в котором она находится) и дискретного спектра типа [158—161, 113]

$$n_1 l_2^{-1} n_1 l_3^{-1} \begin{pmatrix} \varepsilon \\ n \end{pmatrix} l, \quad n_1 l_2^{-2} \begin{pmatrix} \varepsilon \\ n \end{pmatrix} l, \quad (40)$$

и в меньшей степени — с конфигурациями

$$n_1 l_2^{-1} n_2 l_3^{-1} \begin{pmatrix} \varepsilon \\ n \end{pmatrix} l, \quad n_2 > n_1. \quad (41)$$

Относительно $n_1 l_1 j_1^{-1}$ континуумы (40) называются континуумами супер-Костера—Кронига, а (41) — Костера—Кронига (назва-

ния происходят от соответствующих безрадиационных переходов из $n_1 l_1 j_1^{-1}$ в эти континуумы, см. разд. 8.1).

Величина квадрата межконфигурационного матричного элемента при $n_2, n_3 \neq n_1$ составляет

$$V_{\varepsilon}^2 \equiv \langle n_1 l_1^{-1} | H^e | n_2 l_2^{-1} n_3 l_3^{-1} \varepsilon l \rangle^2 \approx 10^{-3} - 10^{-4} \text{ а.е.} \quad (42)^*$$

В случае $n_1 = n_2, n_3 \neq n_1$ она возрастает примерно на порядок, а при $n_2 = n_3 = n_1$ — еще на порядок [159]. С другой стороны, уровень $n_1 l_1 j_1^{-1}$ находится вдали от края двойной ионизации $n_2 l_2^{-1} n_3 l_3^{-1}$ ($n_2, n_3 > n_1$), поэтому V_{ε} слабо зависит от ε и вклады в сдвиг уровня (2.100) при $E_r = E(n_1 l_1 j_1^{-1})$

$$\Delta E(n_1 l_1 j_1^{-1}) \equiv F(n_1 l_1 j_1^{-1}) = P \int \frac{|V_{\varepsilon'}|^2 d\varepsilon'}{E(n_1 l_1 j_1^{-1}) - E(n_2 l_2^{-1} n_3 l_3^{-1}) - \varepsilon'} \quad (43)$$

от $\varepsilon' < E(n_1 l_1 j_1^{-1}) - E(n_2 l_2^{-1} n_3 l_3^{-1})$ и $\varepsilon' > E(n_1 l_1 j_1^{-1}) - E(n_2 l_2^{-1} n_3 l_3^{-1})$ почти компенсируют друг друга. Если $n_2 = n_1 \neq n_3$ и особенно при равенстве всех трех главных квантовых чисел $E(n_1 l_1 j_1^{-1})$ приближается к краю двойной ионизации, тогда такой компенсации не происходит.

Автоионизационные континуумы супер-Костера—Кронига или Костера—Кронига для конфигурации с вакансией $n_1 l_1 j_1^{-1}$ существуют, если слой с n_1 содержит другие оболочки или подоболочки с орбитальным моментом $l > l_1$, а пороги их двойной ионизации находятся ниже порога ионизации $n_1 l_1 j_1$.

Взаимодействие между конфигурациями дискретного спектра $n_1 l_1 j_1^{-1}$ и $n_2 l_2^{-1} n_3 l_3^{-1} n l$ тоже существенно возрастает, если $n_2 = n_1$ и особенно при $n_2 = n_3 = n_1$. Среди такого типа корреляций следует выделить [158—162]:

$$\begin{aligned} ns^{-1} + np^{-2} n' d + np^{-2} n'' s + np^{-1} (n+1) d^{-1} n''' f, \\ np^{-1} + nd^{-2} n' f, \\ nd^{-1} + nf^{-2} n' g. \end{aligned} \quad (44)$$

Все они соответствуют так называемому типу симметрического изменения симметрии [158] — l одного электрона уменьшается на единицу, а другого электрона увеличивается на единицу.

Вышеуказанные корреляции между электронами проявляются не только в спектрах уровней энергии, но и в рентгеновских, электронных, фотопоглощения спектрах, что приводит к перераспределению интенсивностей, появлению сильных спутательных линий и их групп. Следует отметить, что выбор конфигураций при расчете вероятностей переходов должен определяться не только степенью их смешивания, но и величиной матричных элементов оператора перехода между основными и поправочными конфигурациями — возможностью учета дополнительных каналов процесса (рис. 14). Например, второй член в разложении Ψ_1^{CI} даже при $a_2 < b_2$ может быть более важным для вероятности перехода, чем второй член в разложении Ψ_2^{CI} . Если при расчете уровней

энергии ВК-метод почти всегда уточняет одноконфигурационные результаты, то в случае величин переходов случайный выбор нескольких поправочных конфигураций может привести даже к ухудшению согласия с экспериментальными данными.

$$\begin{array}{lcl}
 1 & \text{-----} & \Psi_1^{CI} = a_1 |\Psi_1\rangle + a_2 |\Psi_2\rangle + a_3 |\Psi_3\rangle \\
 & & \downarrow \quad \swarrow \quad \downarrow \\
 2 & \text{-----} & \Psi_2^{CI} = b_1 |\Psi_1'\rangle + b_2 |\Psi_2'\rangle + b_3 |\Psi_3'\rangle
 \end{array}$$

Рис. 14. Схема, иллюстрирующая возникновение дополнительных возможностей перехода между уровнями E_1 и E_2 при использовании для их описания волновых функций Ψ^{CI} в виде разложения одноконфигурационных функций Ψ_i ; a_i , b_i — коэффициенты разложения

4. СОЗДАНИЕ ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЙ

Если образование возбужденного состояния и релаксация электронных оболочек происходят за время, значительно меньшее времени жизни возбужденного состояния, и если можно пренебречь интерференционными эффектами между различными процессами, связывающими одинаковые начальные и конечные состояния, то образование и распад возбужденного состояния с вакансией можно рассматривать отдельно как двухступенчатый процесс. Такое приближение широко распространено в рентгеновской и электронной спектроскопии и будет использоваться в настоящей главе. Некоторые возможности уточнения двухступенчатой модели — описания возбуждения и распада как единого процесса — рассматриваются в разд. 5.3, 7.2 и 8.3.

Возбужденные состояния, распад которых приводит к возникновению рентгеновских и оже-спектров, получаются при взаимодействии атомов с рентгеновским излучением, электронами, ионами, а также в результате ядерных превращений. Неупругие столкновения атомов с различными частицами составляют отдельную широкую область микрофизики, которой посвящены многие монографии и обзорные статьи (см. [163]). В настоящей главе кратко характеризуются лишь те теоретические методы, которые более широко используются при интерпретации рентгеновских и электронных спектров.

Основные способы получения рентгеновских и электронных спектров — воздействие на атом пучком рентгеновских лучей или электронов. Электронное возбуждение подчиняется менее строгим правилам отбора, в то время как при возбуждении рентгеновскими лучами, особенно мягкими, преимущественно заселяются уровни, связанные с начальными дипольными правилами отбора. При электронном возбуждении легче обеспечивается большая интенсивность пучка и его фокусировка, однако электроны воздействуют на атом менее селективно, чем фотоны, вызывают дополнительные эффекты, в том числе фоновое тормозное излучение, а теоретиче-

ское описание их взаимодействия с атомами является более сложным.

В разд. 4.1 приводятся и обсуждаются общие выражения для заселенностей уровней в условиях динамического равновесия системы. Возбуждение и ионизация атома рентгеновским излучением рассматриваются в гл. 5. Разд. 4.2 посвящен заселению возбужденных уровней при неупругом столкновении атомов с электронами, основное внимание в нем уделяется широко используемому первому борновскому приближению. В разд. 4.3 обсуждаются некоторые методы быстро развивающегося, но еще сравнительно мало разработанного теоретически раздела физики столкновений — ионно-атомных столкновений.

Кроме однократной ионизации и одноэлектронного возбуждения атома, существенную роль при образовании различных спектров играют также многочастичные процессы. Вследствие сложности их описания при помощи корреляционных методов, вероятности таких процессов в многоэлектронных атомах могут быть оценены методом внезапного возмущения (разд. 4.4). Он применим при любом кратковременном воздействии на электронные оболочки, в частности, при ядерном превращении.

4.1. Заселенности уровней в условиях динамического равновесия системы

Важной характеристикой возбужденного состояния атома является его заселенность — число атомов в данном состоянии в единице объема. Обычно используются относительные заселенности (например, по отношению к заселенности основного состояния атома). Если полную заселенность нормировать к единице, то получаются вероятности нахождения атомов в различных состояниях.

Рентгеновские или оже-спектры, как правило, регистрируются в стационарном режиме. Тогда система находится в динамическом равновесии: число атомов, переходящих в единицу времени в состояние i ($\Delta \mathcal{N}_i^{in}$), равно числу атомов, которые покидают за это время состояние i ($\Delta \mathcal{N}_i^{out}$):

$$\Delta \mathcal{N}_i^{in} = \Delta \mathcal{N}_i^{out}. \quad (1)$$

На основе этого равенства получается общее выражение для заселенности состояния [39]. Число атомов, переходящих в состояние i , равно:

$$\Delta \mathcal{N}_i^{in} = \sum_t \sum_k \mathcal{N}_k W^{(t)}(k \rightarrow i), \quad (2)$$

где $\mathcal{N}_k$ — заселенность состояния k ; $W^{(t)}$ — вероятность перехода при помощи процесса t из состояния k в состояние i . Суммирование проводится по всем процессам и начальным состояниям.

С другой стороны, число атомов, уходящих из данного состояния, равно:

$$\Delta \mathcal{N}_i^{out} = \mathcal{N}_i \sum_t \sum_k W^{(t)}(i \rightarrow k) = \mathcal{N}_i W_i. \quad (3)$$

Двойная сумма в (3) представляет собой полную вероятность распада возбужденного состояния в единицу времени или скорость распада W_i (в атомных единицах она равна полной ширине уровня Γ_i).

Сравнение (2) с (3) дает

$$\mathcal{N}_i = \frac{\sum_t \sum_k \mathcal{N}_k W^{(t)}(k \rightarrow i)}{W_i} = \sum_t \sum_k \mathcal{N}_k K^{(t)}(k \rightarrow i). \quad (4)$$

Величина $K^{(t)}(k \rightarrow i)$ называется коэффициентом ветвления.

Если отсутствует выстраивание атомов (все состояния одного и того же уровня имеют равные заселенности) или нас интересуют лишь заселенности, усредненные по проекциям моментов, то, используя соотношения

$$\begin{aligned} \mathcal{N}(\gamma JM) &= \frac{\mathcal{N}(\gamma J)}{2J+1}, \quad W(\gamma JM) = W(\gamma J), \\ \frac{1}{2J+1} \sum_{MM'} W^{(t)}(\gamma' J' M' \rightarrow \gamma JM) &= W^{(t)}(\gamma' J' \rightarrow \gamma J), \end{aligned} \quad (5)$$

и суммируя (4) по M , получаем выражение для заселенности уровня:

$$\begin{aligned} \mathcal{N}(\gamma J) &= \frac{\sum_{\gamma' J'} \mathcal{N}(\gamma' J') \sum_t W^{(t)}(\gamma' J' \rightarrow \gamma J)}{W(\gamma J)} = \\ &= \sum_{\gamma' J'} \mathcal{N}(\gamma' J') \sum_t K^{(t)}(\gamma' J' \rightarrow \gamma J). \end{aligned} \quad (6)$$

Если атомы ионизируются или возбуждаются частицами с функцией распределения по энергии $F(\varepsilon)$, то с учетом (1.245) вероятность процесса выражается через усредненное по распределению частиц сечение $\langle v \sigma^{(t)} \rangle$ соответствующего процесса t :

$$W^{(t)} = N_p \langle v \sigma^{(t)} \rangle, \quad \langle v \sigma^{(t)} \rangle = \int v \sigma^{(t)}(\varepsilon) F(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (7)$$

где N_p — плотность падающих частиц.

При возбуждении атомов достаточно монохроматичным пучком, энергия которого удалена от порога процесса, сечение слабо

зависит от энергии ε , поэтому в (7) можно вынести $\sigma^{(t)}$ из-под знака интеграла, т. е. считать $W^{(t)} \sim \sigma^{(t)}$.

Рентгеновские или оже-спектры свободных атомов обычно генерируются в струе газа пучком некоторых частиц, при этом возбужденные атомы и ионы составляют лишь малую долю всех атомов, и можно считать, что возбуждение атомов частицами происходит только из уровней основного терма (как правило, удаленного энергетически от других) и даже при не очень высоких температурах (которые можно оценить при помощи соотношения $1 \text{ эВ}/k = 11604,5 \text{ К}$, где k — постоянная Больцмана, а К — градус Кельвина) только из низшего уровня нормальной конфигурации атома. Заселенности начальных уровней можно считать зависящими лишь от температуры в активной зоне, а в случае одного начального уровня его относительную заселенность можно принять равной единице. Заселенности возбужденных уровней определяются процессами возбуждения и ионизации атомов частицами, а также радиационными и нерадиационными переходами при спонтанном девозбуждении атомов. В этой модели заселенности возбужденных уровней могут быть рассчитаны последовательно, начиная с верхних уровней, при этом рассматриваются все уровни, переходы с которых могут прямо или косвенно влиять на изучаемый спектр. Для проведения таких расчетов необходимо знание сечений и вероятностей различных процессов, в том числе многих радиационных и оже-переходов, которыми определяются естественные ширины линий. Чтобы сократить объем расчетов, целесообразно сначала определить суммарные заселенности конфигураций, выявить главные процессы и детальные вычисления проводить лишь для основной части каскада процессов.

В некоторых случаях можно считать, что все состояния одной и той же конфигурации заселены одинаково, а заселенности уровней пропорциональны их статвесам. Это приближение используется, например, когда основным процессом, заселяющим состояния атома с внутренней вакансией, является его однократная ионизация пучком частиц с энергией, удаленной от порога, а внешние оболочки атома заполнены или слабо взаимодействуют с вакансией. Принимая во внимание, что сечение ионизации вдали от порога пропорционально числу электронов в подоболочке $2j+1$, а ширина уровней $\Gamma(nlj^{-1})$ слабо зависит от j (разд. 9.2), из (6) находим:

$$\mathcal{N}(nlj^{-1}) \sim 2j+1. \quad (8)$$

Заселенности всех уровней одной конфигурации можно приближенно считать пропорциональными их статвесам, если заселение происходит при помощи различных процессов и их каналов (вследствие сложного каскада процессов, особенно при ионно-атомных столкновениях).

В случае термодинамического равновесия системы (оно, напр., обычно имеет место локально в плотной плазме) относительные заселенности зависят только от абсолютной температуры:

$$\mathcal{N}(K\gamma J) = \mathcal{N}[J] \exp\left(-\frac{E(K\gamma J)}{kT}\right) \left[\sum_{K'\gamma'J'} [J'] \exp\left(-\frac{E(K'\gamma'J')}{kT}\right) \right]^{-1}. \quad (9)$$

Здесь все уровни и конфигурации соответствуют одной и той же степени ионизации (зависимость заселенностей от степени ионизации определяется уравнением Саха); k — постоянная Больцмана; $E(K\gamma J)$ — энергия, отсчитываемая от энергии основного уровня; $\mathcal{N}$ — полная заселенность уровней данной степени ионизации. Если $E \ll kT$, то заселенности всех уровней приближенно можно считать одинаковыми [146].

4.2. Возбуждение и ионизация атомов электронами

Столкновения электронов с атомами подразделяются на медленные, быстрые и промежуточных энергий; критерием служит отношение скорости налетающего электрона к орбитальной скорости связанного электрона, участвующего в столкновении [164—166].

В случае медленного столкновения падающий электрон и атом-мишень образуют составную систему, все электроны которой следует описывать одинаковым образом, поэтому взаимодействие мишени с рассеиваемым электроном нельзя рассматривать как возмущение. Тогда существенна связь между различными состояниями составной системы и каналами ее распада, что учитывается в методе сильной связи — обобщении многоконфигурационного метода для системы атом+рассеиваемый электрон [66].

Волновая функция системы ищется в виде

$$\Psi_j(x_1, \dots, x_N, x_{N+1}) = A \sum_i \Phi_i(x_1, \dots, x_N) \varphi_{ij}(x_{N+1}), \quad (10)$$

где A — оператор антисимметризации; $x_k \equiv (\mathbf{r}_k, \sigma_k)$; Φ_i — волновая функция N -электронного атома-мишени; φ_{ij} — волновая функция электрона, рассеиваемого из начального состояния системы или канала входа j в конечное состояние или канал рассеяния i . Канал характеризуется полными наборами квантовых чисел атома и электрона. Суммирование в (10) проводится по всем возможным каналам рассеяния — открытым, в которых φ_{ij} соответствует конечному состоянию рассеиваемого электрона с положительной энергией, и закрытым, в которых он имеет отрицательную энергию.

На больших расстояниях от атома волновая функция рассеянного в i -й открытый канал электрона представляет собой суперпозицию плоской и сферической волн:

$$\varphi_{ij}(x) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} \delta(i, j) \delta(\mu_i, \sigma) e^{ik_j r} + \frac{e^{ik_i r}}{r} f_{ij}(\hat{\mathbf{r}}, \sigma). \quad (11)$$

Здесь f_{ij} — амплитуда рассеяния, которая однозначно определяет дифференциальное сечение рассеяния.

$$\frac{d\sigma_{ij}}{d\Omega} = |f_{ij}(\hat{\mathbf{r}}, \sigma)|^2. \quad (12)$$

В сферическом поле ядра функцию ϕ_{ij} удобно разложить по парциальным волнам с фиксированным орбитальным моментом. В дальнейшем под ϕ_{ij} будем понимать один член этого разложения:

$$\phi_{ij}(x) = Y_{l_i m_i}(\hat{\mathbf{r}}) \delta(\mu_i, \sigma) \frac{F_{ij}(r)}{r}. \quad (13)$$

Чтобы обеспечивалась асимптотика (11), радиальная функция $F_{ij}(r)$ должна удовлетворять условие:

$$F_{ij}(r) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} k_i^{-\frac{1}{2}} [\delta(i, j) \sin \eta_i + K_{ij} \cos \eta_i], \quad (14)$$

где K_{ij} — элемент действительной K -матрицы, связанной с матрицей рассеяния S соотношением

$$S = \frac{1 + iK}{1 - iK}. \quad (15)$$

Фаза η_i в случае поля иона с учетом его дальнегодействующего характера имеет выражение:

$$\eta_i = k_i r - \frac{l_i \pi}{2} + \frac{z}{k_i} \ln(2k_i r) + \arg \Gamma(l_i + 1 - i \frac{z}{k_i}), \quad (16)^*$$

где $z = Z - N$ — заряд иона. Для нейтрального атома два последних члена равны нулю.

Моменты атомной мишени и рассеиваемого электрона в волновой функции системы более удобно связывать в общие моменты. Переходя от схемы связи $\gamma_i L_i S_i M_{L_i} M_{S_i} l_i m_i \mu_i$ к схеме $\gamma_i L_i S_i l_i L S M_L M_S$, имеем:

$$\Psi_j(x_1, \dots, x_N, x_{N+1}) = A \sum_i \Theta_i(x_1, \dots, x_N, \hat{\mathbf{r}}_{N+1} \sigma_{N+1}) \frac{F_{ij}(r_{N+1})}{r_{N+1}}, \quad (17)$$

$$\begin{aligned} \Theta_i = & \sum_{M_{L_i} M_{S_i} m_i \mu_i} \begin{bmatrix} L_i & l & L \\ M_{L_i} & m_i & M_L \end{bmatrix} \begin{bmatrix} S_i & \frac{1}{2} & S \\ M_{S_i} & \mu_i & M_S \end{bmatrix} \times \\ & \times \Phi_i(x_1, \dots, x_N) Y_{l_i m_i}(\hat{\mathbf{r}}_{N+1}) \delta(\mu_i, \sigma_{N+1}). \end{aligned} \quad (18)$$

Сумма по i практически ограничивается конечным числом важнейших каналов. В качестве Φ_i обычно используются известные, например, хартри-фокские волновые функции атома. Для определения неизвестных радиальных функций $F_{ij}(r)$ применяется вариационный принцип Кона [167]:

$$\delta \left\{ \langle \Psi_i | (H - E) | \Psi_j \rangle - \frac{1}{2} K_{ij} \right\} = 0, \quad (19)$$

где Ψ — пробная волновая функция типа (17); K_{ij} — элемент K -матрицы. При подстановке (17) в (19) и выражении вариаций от отдельных членов получаются уравнения сильной связи, имеющие вид [66]:

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} + 2V_i(r) - \frac{l_i(l_i+1)}{r^2} + 2\varepsilon_i \right] F_{ij}(r) = \sum_{i'} W_{ii'} F_{i'j}. \quad (20)^*$$

Здесь $W_{ii'}$ — интегральный оператор, при действии которого на $F_{i'j}$ получается нелокальная потенциальная функция, учитывающая связь между каналами рассеяния, а также обменное взаимодействие рассеянного в i -м канале электрона с атомом, прямая часть этого взаимодействия описывается потенциальной функцией $V_i(r)$. Если связью между каналами пренебречь, то (20) переходит в (1.158).

Модификацию метода сильной связи представляет метод R -матрицы [167], в котором решения уравнений сильной связи ищутся только внутри сферы, где имеет место сильное обменное взаимодействие между рассеиваемым электроном и атомом, а на границе сферы они сшиваются с асимптотическими волновыми функциями.

Методы сильной связи и R -матрицы в принципе применимы и в области промежуточных энергий, однако с уменьшением энергии увеличивается число каналов, которые надо учитывать при расчете волновой функции, что затрудняет численную реализацию обоих методов. С другой стороны, в этой области часто удовлетворительные результаты дает — хотя и без достаточного теоретического обоснования — теория возмущений — наиболее широко применяемый метод теоретического описания столкновений атомов с быстрыми электронами [164—166].

Если энергия сталкивающегося с атомом электрона существенно больше энергии связи возбуждаемого или удаляемого из атома электрона, то они могут рассматриваться различным образом. Быстрый электрон сильно взаимодействует с атомом лишь в течение очень короткого времени, поэтому вероятность ионизации электронной оболочки имеет небольшую величину и ее можно определять методами теории возмущений. Такой подход к описанию столкновений частиц называется борновским приближением. Если ограничиться первым порядком теории возмущений, соответственно имеем первое борновское приближение.

Возбуждение атома обычно рассматривается в нерелятивистском приближении, поскольку переход электрона во внешнюю открытую оболочку имеет большую вероятность только из субвалентной оболочки и при воздействии на нее нерелятивистскими электронами. Сечение ионизации тоже сначала рассмотрим в этом приближении.

Взаимодействие между атомом и налетающим электроном описывается гамильтонианом:

$$H' = \sum_{k=1}^N \frac{e^2}{r_{ek}} - \frac{Ze^2}{r_e}, \quad r_{ek} = |\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_k|, \quad (21)$$

где $\mathbf{r}_e$ — радиус-вектор свободного электрона, $\mathbf{r}_k$ — связанного атомного электрона.

Если весь H' рассматривать как возмущение, то в нулевом приближении имеем невзаимодействующие между собой атом и свободный электрон. Так как обменные эффекты при быстром соударении имеют малую величину, волновую функцию системы в нулевом приближении можно записать в виде неантисимметризованного произведения волновых функций атома Ψ_γ и электрона — плоской волны φ_q

$$\Psi_i^{(0)} = \Psi_\gamma \varphi_q. \quad (22)$$

Пусть γ_1 и γ_2 — состояния атома, а $\mathbf{q}_1$ и $\mathbf{q}_2$ — волновые векторы электрона до и после соударения. Согласно (1.236), вероятность перехода $\gamma_1 \mathbf{q}_1 \rightarrow \gamma_2 \mathbf{q}_2$ в первом порядке теории возмущений равна:

$$dW(\gamma_1 \mathbf{q}_1 \rightarrow \gamma_2 \mathbf{q}_2) = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \gamma_2 \mathbf{q}_2 | H' | \gamma_1 \mathbf{q}_1 \rangle|^2 \delta(E_1 - E_2) d\mathbf{q}_2. \quad (23)$$

Здесь E_1 и E_2 — энергии начального и конечного состояний системы в нулевом приближении:

$$E_1 = E(\gamma_1) + \frac{\hbar^2 q_1^2}{2m}, \quad E_2 = E(\gamma_2) + \frac{\hbar^2 q_2^2}{2m}. \quad (24)$$

В (23) волновая функция $\varphi_{\mathbf{q}_i}(\mathbf{r})$ нормирована на единичный поток (тогда вероятность возбуждения равна сечению возбуждения), а $\varphi_{\mathbf{q}_e}(\mathbf{r}_e)$ — на $\delta(\mathbf{q}_2 - \mathbf{q}_2')$:

$$\varphi_{\mathbf{q}_1}(\mathbf{r}_e) = v_1^{-1/2} e^{i\mathbf{q}_1 \cdot \mathbf{r}_e}, \quad \varphi_{\mathbf{q}_e}(\mathbf{r}_e) = (2\pi)^{-3/2} e^{i\mathbf{q}_e \cdot \mathbf{r}_e}. \quad (25)$$

Волновые функции атома Ψ_{γ_1} и Ψ_{γ_2} будем считать ортогональными между собой, тогда вклад в вероятность неупругого рассеяния вносит лишь двухэлектронная часть оператора H' (21).

Состояние атома после удара определяется полным сечением возбуждения. Подставляя (21) и (25) в (23) и выполняя интегрирование по $d\mathbf{r}_e$ при помощи формулы

$$\int e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_k|} d\mathbf{r} = \frac{4\pi}{q^2} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_k}, \quad (26)$$

а также по волновому вектору рассеянного электрона $\mathbf{q}_2$ с учетом того, что при совмещении $\mathbf{q}_1$ с осью z

$$q_1 q_2 \sin \theta_2 d\theta_2 = q dq, \quad (27)$$

($q = q_1 - q_2$ — переданный импульс), окончательно получаем:

$$\sigma_{\varepsilon_1}^{ex}(\gamma_1 J_1 M_1 \rightarrow \gamma_2 J_2 M_2) = \\ = 8\pi \left(\frac{me^2}{\hbar^2 q_1} \right)^2 \int_{q_1 - q_2}^{q_1 + q_2} |\langle \gamma_2 J_2 M_2 | \sum_k e^{iq \cdot r_k} | \gamma_1 J_1 M_1 \rangle|^2 \frac{dq}{q^3}, \quad (28)$$

где ε_1 — кинетическая энергия падающего электрона.

Если рассматривается заселение уровней, а не отдельных состояний, то (28) следует просуммировать по M_2 и усреднить по M_1 :

$$\sigma_{\varepsilon_1}^{ex}(\gamma_1 J_1 \rightarrow \gamma_2 J_2) = \frac{1}{2J_1 + 1} \sum_{M_1 M_2} \sigma_{\varepsilon_1}^{ex}(\gamma_1 J_1 M_1 \rightarrow \gamma_2 J_2 M_2). \quad (29)$$

Удобно ввести безразмерную величину — обобщенную силу осциллятора:

$$f_q(\gamma_1 J_1, \gamma_2 J_2) = \frac{2m}{\hbar^2} \frac{\Delta E(\gamma_2 J_2, \gamma_1 J_1)}{(2J_1 + 1)q^2} \times \\ \times \sum_{M_1 M_2} \left| \langle \gamma_2 J_2 M_2 | \sum_k e^{iq \cdot r_k} | \gamma_1 J_1 M_1 \rangle \right|^2, \quad (30)$$

где ΔE — энергия возбуждения ($\Delta E > 0$). Оператор в правой части (28) и (30) сводится к форме неприводимых тензоров путем разложения экспоненты по сферическим функциям:

$$e^{iq \cdot r_k} = \sum_{t=0}^{\infty} i^t [t] j_t(qr_k) \sum_{p=-t}^t (-1)^p C_{-p}^{(t)}(\hat{\mathbf{q}}) C_p^{(t)}(\hat{\mathbf{r}}_k). \quad (31)$$

Здесь $j_t(qr)$ — сферическая функция Бесселя; $\hat{\mathbf{n}}$ — единичный вектор в направлении $\mathbf{n}$, определяемый сферическими углами $\theta_{\mathbf{n}}, \varphi_{\mathbf{n}}$.

Матричный элемент оператора (31), согласно (1.53), равен:

$$\langle \gamma_2 J_2 M_2 | e^{iq \cdot r} | \gamma_1 J_1 M_1 \rangle = \sum_t i^t [t] \sum_p (-1)^p C_{-p}^{(t)}(\hat{\mathbf{q}}) (-1)^{J_1 - M_1} \times \\ \times \begin{pmatrix} J_2 & t & J_1 \\ -M_2 & p & M_1 \end{pmatrix} \langle \gamma_2 J_2 || \sum_k C^{(t)}(\hat{\mathbf{r}}_k) j_t(qr_k) || \gamma_1 J_1 \rangle. \quad (32)$$

Подставляя (32) в (28), (29), выполняя суммирование по M_1, M_2 при помощи (1.13) и используя теорему сложения сферических функций $\sum_p |C_p^{(t)}|^2 = 1$, находим

$$f_q(\gamma_1 J_1, \gamma_2 J_2) = \\ = \frac{2m \Delta E(\gamma_2 J_2, \gamma_1 J_1)}{\hbar^2 (2J_1 + 1) q^2} \sum_{t > 0} [t] \left| \langle \gamma_2 J_2 || \sum_k j_t(qr_k) C^{(t)}(\hat{\mathbf{r}}_k) || \gamma_1 J_1 \rangle \right|^2. \quad (33)$$

Сумма по t ограничивается сверху триадным условием $\{J_1 J_2 t\}$. Ее отдельные члены имеют такие же спин-угловые коэффициенты, как и субматричный элемент оператора соответствующего мультипольного перехода (1.251).

При $q \rightarrow 0$ $j_t(qr)$ ведет себя как $(qr)^t$, и основной вклад в (33) для разрешенных в дипольном приближении переходов вносит лишь член с $t=1$. Тогда f_q переходит в обычную силу осциллятора дипольного перехода:

$$\lim_{q \rightarrow 0} f_q(\gamma_1 J_1, \gamma_2 J_2) = f(\gamma_1 J_1, \gamma_2 J_2). \quad (34)$$

Использование f_q удобно тем, что эта величина не зависит от энергии налетающего электрона ε_1 . Сечение возбуждения как функция от ε_1 получается путем интегрирования f_q по dq (интеграл зависит от ε_1 через пределы интегрирования):

$$\sigma_{\varepsilon_1}^{ex}(\gamma_1 J_1, \gamma_2 J_2) = \frac{8\pi a_0^2 (\text{Ry})^2}{\varepsilon_1 \Delta E} \int_{q_1 - q_2}^{q_1 + q_2} f_q(\gamma_1 J_1, \gamma_2 J_2) \frac{dq}{q}. \quad (35)$$

Ry — ридберг, равный 0,5 а. е. энергии, а a_0 — первый боровский радиус.

Если $\Delta E / \varepsilon_1 \ll 1$, то для разрешенных в дипольном приближении переходов интеграл в основном определяется членом с $t=1$ в области малых значений q . Подставляя в интеграл асимптотическое выражение для $j_1(qr)$, используя приближенные пределы интегрирования: нижний, следующий из соотношения

$$\Delta E = \frac{\hbar^2}{2m} (q_1^2 - q_2^2) \approx \frac{\hbar^2 q_1}{m} (q_1 - q_2), \quad (36)$$

и верхний q_0 , определяемый, например, из требования, чтобы сечение для некоторой энергии совпадало с результатом расчета по (35), приходим к формуле Бете:

$$\sigma_{\varepsilon_1}^{ex}(\gamma_1 \rightarrow \gamma_2) = \frac{4\pi a_0^2}{\varepsilon_1 / \text{Ry}} [A_{\gamma_1 \gamma_2} \ln(\varepsilon_1 / \text{Ry}) - B_{\gamma_1 \gamma_2}], \quad (37)$$

$$A_{\gamma_1 \gamma_2} = \frac{\text{Ry}}{\Delta E(\gamma_1, \gamma_2)} f(\gamma_1, \gamma_2), \quad B_{\gamma_1 \gamma_2} = A_{\gamma_1 \gamma_2} \ln \left[\frac{4(\text{Ry})^2 q_0^2 a_0^2}{\Delta E(\gamma_1, \gamma_2)^2} \right]. \quad (38)$$

Параметры A и B не зависят от энергии налетающей частицы и ее природы (электрон или протон), а зависят только от свойств мишени. Аппроксимация (37) представляет собой первые члены разложения борновского сечения σ^{ex} по степеням ε_1^{-1} . Третий член ряда в квадратных скобках равен $C_{\gamma_1 \gamma_2} \text{Ry} / \varepsilon_1$ [165]. (37) часто используется как полуэмпирическое двух- или трехпараметрическое уравнение.

Учет обмена между падающим и атомными электронами (приближение Борна—Оппенгеймера) усложняет выражение для сечения, но в случае разрешенных в дипольном приближении переходов уточнение оказывается несущественным. Эффект обмена более важен для запрещенных переходов [166].

Первое борновское приближение может быть уточнено путем включения в нулевой гамильтониан части взаимодействия между атомом и налетающим электроном, например, хартри-фоковской потенциальной энергии $u(r_e)$. Тогда гамильтониан возмущения H' в (23) равен:

$$H' = \sum_{k=1}^N \frac{e^2}{r_{ek}} - u(r_e). \quad (39)$$

В случае возбуждения или ионизации атома матричный элемент одноэлектронного оператора $u(r_e)$ исчезает, и сечение определяется оператором электростатического взаимодействия между атомом и свободным электроном.

Искаженная полем атома одноканальная волновая функция рассеиваемого электрона ψ^+ должна в бесконечности иметь вид суперпозиции плоской и расходящейся сферической волн, а функция ψ^- рассеянного (или вылетевшего из атома) электрона — суперпозиции плоской и сходящейся сферической волн [56]. Функции $\psi^\pm$, описывающие электрон, который движется в сферически симметричном поле атома с волновым вектором $\mathbf{q}$ и проекцией спина μ , разлагаются через парциальные волны:

$$\psi_{\mathbf{q}\mu}^\mp(\mathbf{r}, \sigma) = \frac{1}{q} \sum_{lm} i^l e^{\mp i\theta_l} Y_{lm}^*(\hat{\mathbf{q}}) Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}) \frac{P_{ql}(r)}{r} \chi_\mu(\sigma), \quad (40)$$

где Y_{lm} — сферическая, χ_μ — спиновая, а P_{ql} радиальная волновые функции; θ_l — фаза рассеяния; $\psi^\pm$ нормированы на $\delta(\mathbf{q}-\mathbf{q}')$, а $P_{ql}(r)$ — на $\delta(q-q')$.

Подставляя (40) в (23), проводя интегрирование по углам вылета рассеянного электрона, усреднение по углам налетающего электрона, суммирование по проекциям моментов конечного состояния и усреднение по проекциям моментов начального состояния, а также пересвязывая моменты атома и электрона в общий момент, получаем следующее выражение для полного сечения возбуждения атома в приближении искаженных волн [66, 168]:

$$\sigma_{\varepsilon_1}^{ex}(J_1 J_1, J_2 J_2) = \frac{2\pi^3 e^4}{(2J_1+1)q_1^2} \times \\ \times \sum_{l_1 l_2 j_1 j_2 J} [J] \left| \left\langle Y_{J_2 J_2} \varepsilon_2 l_2 j_2 J \left| \sum_k \frac{1}{r_{ek}} \left| Y_{J_1 J_1} \varepsilon_1 l_1 j_1 J \right\rangle \right|^2, \varepsilon_2 = \varepsilon_1 - \Delta E. \quad (41)$$

Волновые функции $P_{ql}(r)$ здесь нормированы на $\delta(\varepsilon-\varepsilon')$. Если в (41) ε , q_1 , e и r_{ek} определять в атомных единицах, то постоянная в правой части (41) равняется $2\pi^3 a_0^2$.

При ионизации имеются два свободных электрона, поэтому теоретическое описание ионизации является более сложным, чем возбуждения. Согласие с экспериментом при использовании одних и тех же методов для сечения ионизации также получается менее удовлетворительным.

Выражение для сечения ионизации в первом борновском приближении плоских волн находится аналогичным путем, как для сечения возбуждения.

Вместо обобщенной силы осциллятора для переходов в непрерывный спектр вводится ее плотность

$$\frac{df_q(\gamma_1 J_1, \gamma_2 J_2 \varepsilon l j J)}{d\varepsilon} = \frac{2m}{\hbar^2} \frac{\Delta E(\gamma_2 J_2 \varepsilon, \gamma_1 J_1)}{(2J_1+1)q^2} \times \\ \times \sum_{t>0} [t] \left| \left\langle \gamma_2 J_2 \varepsilon l j J \parallel \sum_k C^{(t)}(\hat{\mathbf{r}}_k) j_t(qr_k) \parallel \gamma_1 J_1 \right\rangle \right|^2, \quad (42)$$

$$\Delta E(\gamma_2 J_2 \varepsilon, \gamma_1 J_1) = [E^{ion}(\gamma_2 J_2) - E^{at}(\gamma_1 J_1)] + \varepsilon. \quad (43)$$

Полное сечение ионизации получается в виде:

$$\sigma_{\varepsilon_1}^{ion}(\gamma_1 J_1, \gamma_2 J_2) = \frac{8\pi a_0^2 (\text{Ry})^2}{\varepsilon_1} \int_0^{\varepsilon_{\max}} \frac{1}{\Delta E(\gamma_2 J_2 \varepsilon, \gamma_1 J_1)} \times \\ \times \int_{q_{\min}}^{q_{\max}} \sum_{ljJ} \frac{df_q(\gamma_1 J_1, \gamma_2 J_2 \varepsilon l j J)}{d\varepsilon} \frac{dq}{q} d\varepsilon, \quad (44)$$

где ε_1 — энергия падающего электрона, а другие обозначения имеют смысл:

$$\varepsilon_{\max} = \varepsilon_1 - [E^{at}(\gamma_1 J_1) - E^{ion}(\gamma_2 J_2)], \quad (45)$$

$$q_{\min} = \frac{\sqrt{2m}}{\hbar} (\sqrt{\varepsilon_1} - \sqrt{\varepsilon_1 - \Delta E}), \quad q_{\max} = \frac{\sqrt{2m}}{\hbar} (\sqrt{\varepsilon_1} + \sqrt{\varepsilon_1 - \Delta E}). \quad (46)$$

Выражение для полного сечения ионизации оболочки содержит трехкратный интеграл по ε , q и r . В случае заполненной оболочки общая формула дает:

$$\sigma_{\varepsilon_1}^{ion}(nlj^{-1}) = \frac{8\pi \text{Ry}}{\varepsilon_1} \frac{2j+1}{2l+1} \sum_{l'} \sum_{t>0} [t] \langle l \parallel C^{(t)} \parallel l' \rangle^2 \times \\ \times \int_0^{\varepsilon_{\max}} \int_{q_{\min}}^{q_{\max}} \frac{1}{q^3} \langle nl | j_t(qr) | \varepsilon l' \rangle^2 dq d\varepsilon. \quad (47)$$

Здесь $P_{\varepsilon l}(r)$ — волновая функция медленного или вторичного электрона, нормированная на $\delta(\varepsilon - \varepsilon')$. В отличие от функций падающего и быстрого вылетающего электронов, которые используются в виде плоских волн, $P_{\varepsilon l}(r)$ обычно вычисляется в поле мишени.

При больших (но нерелятивистских) энергиях первичных электронов σ^{ion} тоже аппроксимируется формулой Бете:

$$\sigma_{\varepsilon_1}^{ion} = \frac{4\pi a_0^2}{\varepsilon_1 \text{Ry}} \left[A^{ion} \ln\left(\frac{\varepsilon_1}{\text{Ry}}\right) + B^{ion} + \frac{C^{ion} \text{Ry}}{\varepsilon_1} \right], \quad (48)$$

где

$$A^{ion} = \int_{\varepsilon_0}^{\infty} \frac{Ry}{\varepsilon} \frac{df}{d\varepsilon} d\varepsilon, \quad (49)$$

а постоянные B^{ion} и C^{ion} не зависят от энергии падающей частицы. (42) может быть уточнено путем добавления поправки, обусловленной обменным взаимодействием между атомом и рассеиваемым электроном [165]:

$$\Delta\sigma_{\varepsilon_1}^{ion} = \frac{4\pi a_0^2}{(\varepsilon_1/Ry)^2} \sum_{nl} N_{nl} \left[1 + \ln \left(\frac{I_{nl}}{\varepsilon_1} \right) \right], \quad (50)$$

где I_{nl} — энергия связи, а N_{nl} — число электронов в ионизируемой оболочке или подоболочке.

Для расчета полного сечения ионизации часто используются приближенные полуэмпирические формулы Лотца [169], Вайнштейна и др. [170], модифицированная формула Мотта [165] и т. п.

При энергии падающего электрона $\varepsilon_1 > 10k$ эВ на сечение ионизации начинает влиять зависимость массы электрона от скорости, а в случае ионизации внутренних оболочек становятся существенными релятивистские особенности их структуры. Вдали от порога ионизации применима формула Бете (48), уточненная с учетом релятивистского выражения для q и вклада от малой компоненты релятивистской волновой функции связанного электрона [171]

$$\sigma^{ion} = \frac{4\pi a_0^2 \alpha^2}{\beta^2} \left\{ A^{ion} \left[\ln \left(\frac{\beta^2}{1-\beta^2} \right) - \beta^2 \right] + B_1^{ion} \right\}, \quad (51)$$

$$\beta = \frac{v_1}{c}, \quad B_1^{ion} = A^{ion} \ln \left(\frac{2mc^2}{Ry} \right) + B^{ion}. \quad (52)$$

Здесь v_1 — скорость падающей частицы; A^{ion} и B^{ion} — нерелятивистские параметры, входящие в (48). (Такие же релятивистские поправки к параметрам A и B можно включить и в сечение возбуждения (37).)

При ионизации глубокой внутренней подоболочки релятивистскими электронами необходим более последовательный учет релятивистских эффектов. В [172] приведено выражение для сечения ионизации подоболочки в релятивистском первом борновском приближении и табулированы сечения ионизации K - и L -слоев для атомов $18 \leq Z \leq 92$ в широком интервале энергий падающего электрона. Среди других релятивистских методов расчета σ^{ion} отметим полуклассический метод, в котором отдельно рассматриваются близкие и далекие удары [173], а также метод, заимствованный из ядерной физики, позволяющий выразить сечение через лоренц-инвариантные структурные функции в приближении однофотонного обмена [174].

Если атом содержит внешнюю открытую оболочку, слабо взаимодействующую с внутренней вакансией, то при ионизации элект-

ронами или фотонами можно применять приближение основного терма, предполагающее, что внешняя оболочка при образовании вакансии сохраняет свой терм [113, 175]. В действительности в чистой связи сечение ионизации диагонально относительно квантовых чисел пассивной оболочки, а если взаимодействие между этой оболочкой и вакансией является слабым, то смешиванием термов можно пренебречь.

При более сильном взаимодействии в случае LS -связи электроны внешней оболочки приближенно сохраняют лишь свой спиновой момент (из-за тенденции энергетического разделения термов различной мультиплетности — снизу вверх в порядке уменьшения S [98] — и независимости оператора перехода от спиновых переменных).

4.3. Образование состояний с внутренними вакансиями в столкновениях атомов с ионами

Столкновение атома с ионом представляет собой исключительно сильное возмущение электронных оболочек, в результате которого возможно образование вакансий в различных оболочках вследствие многократной ионизации и возбуждения атома, а также захвата электронов ионом. Теоретическое описание ионно-атомных столкновений пока является достаточно приближенным и неполным — лишь для некоторых режимов столкновений известны практически применимые выражения, в основном полученные исходя из однопериодических и даже полуклассических моделей. Можно выделить следующие две области применимости теоретических методов [176—178]:

1. *Атомная область.* Если заряд ядра мишени Z_{te} значительно больше заряда ядра налетающего иона Z_{pe} , а относительная скорость сталкивающихся частиц v_p не является малой по сравнению со средней скоростью электрона во внутренней оболочке атома $\bar{v}_e$, то возбуждение или ионизацию атома можно рассматривать как возмущение кулоновским полем иона. При этом ион рассматривается как бесструктурная и даже как классическая частица. Основные методы, применяемые в атомной области, это — первое борновское приближение плоских волн, полуклассический метод параметра удара и классический метод бинарного удара.

2. *Квазимолекулярная область.* Если заряд ядра иона сравним с зарядом атома-мишени, а соударение является медленным ($v_p \ll \ll \bar{v}_e$), то теория возмущений неприменима и образование вакансий во внутренних оболочках рассматривается на основе квазимолекулярной модели как адиабатическое изменение одноэлектронных уровней и состояний в поле двух ядер.

Выражения для сечений возбуждения и ионизации атома ионом или протоном в первом борновском приближении получаются из соответствующих формул для электронно-атомных столкновений ((35), (37), (44), (47), (48)) путем их умножения на $(Z_p^* e)^2$ —

квадрат эффективного заряда иона с учетом экранировки ядра и использования вместо начальной энергии налетающей частицы ϵ_1 величины $\epsilon_1 m/M$, где M — масса этой частицы, а m — масса электрона. Различия в сечениях неупругого рассеяния на атомах тяжелых заряженных частиц по сравнению с электронами в основном определяются неодинаковыми пределами интегрирования по переданному импульсу [176]: при столкновении атома с тяжелой частицей $q_{\min}$ достаточно большой, а $q_{\max}$ практически можно считать равным ∞ . Если в электронно-атомных столкновениях сечения ионизации различных оболочек достигают максимальных значений при энергиях электронов 0,1—100 кэВ, то в случае протонно-атомных столкновений — при энергиях 0,2—200 МэВ, а при бомбардировке ионами — в области еще больших энергий [176].

Первое борновское приближение плоских волн для ионно-атомных столкновений уточняется путем учета релятивистских эффектов для атомного электрона (движение иона обычно считается нерелятивистским), увеличения энергии связи электрона в поле иона, использования не плоских, а искаженных волн [176, 179].

При $Z_p \ll Z_t$ в достаточно широком интервале скоростей возбуждение атома кулоновским полем иона можно описывать квазиклассическим методом параметра удара [176, 179, 180].

Если предположить, что ион движется по классической прямолинейной траектории с относительной скоростью v , то сечение возбуждения атома из состояния β в состояние γ

$$\sigma_v(\beta \rightarrow \gamma) = 2\pi \int_0^\infty W_{b,v}(\beta \rightarrow \gamma) b db, \quad (53)$$

где $W_{b,v}$ — вероятность такого перехода в столкновении с цельным параметром удара b . Она вычисляется при помощи зависящей от времени теории возмущений путем решения системы уравнений [66]:

$$i\hbar \frac{dc_\gamma(t)}{dt} = \sum_{\gamma'} \langle \gamma | - \sum_k \frac{e^2 Z_p^*}{|\mathbf{R}(t) - \mathbf{r}_k|} | \gamma' \rangle \exp \left[\frac{i}{\hbar} (E_\gamma - E_{\gamma'}) t \right] c_{\gamma'}(t). \quad (54)$$

Здесь $c_\gamma(t)$ — зависящий от времени коэффициент в разложении волновой функции конечного состояния атома по функциям его невозмущенных состояний, $\mathbf{R}(t)$ — вектор относительного расстояния ядра иона от ядра мишени, E_γ — энергия изолированного атома в состоянии γ , $Z_p^* e$ — эффективный заряд иона.

Искомая вероятность перехода $\beta \rightarrow \gamma$ в первом порядке теории возмущений получается путем подстановки в правую часть (54) $c_{\gamma'}^{(0)} = \delta(\gamma', \beta)$ и интегрирования (54) по времени:

$$W_{b,v}(\beta \rightarrow \gamma) = \left| \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} c_\gamma(t) dt \right|^2 =$$

$$= (Z_p^* e^2)^2 \left| \int_{-\infty}^{\infty} \langle \gamma | \sum_k |\mathbf{R}(t) - \mathbf{r}_k|^{-1} | \beta \rangle \exp \left[\frac{i}{\hbar} (E_\gamma - E_\beta) t \right] dt \right|^2. \quad (55)$$

Используя преобразование Фурье

$$|\mathbf{R} - \mathbf{r}|^{-1} = \frac{1}{2\pi^3} \int e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{R})} \frac{1}{q^2} d\mathbf{q}, \quad (56)$$

вероятность можно факторизовать на интеграл по орбите налетающей частицы и атомную величину, связанные интегрированием по $d\mathbf{q}$ (в этом и заключается преимущество метода):

$$\sigma_v(\beta \rightarrow \gamma) = \frac{(Z_p^* e^2)^2}{2\pi^3} \int_0^\infty \left| \int_{-\infty}^\infty dt \exp \left[\frac{i}{\hbar} (E_\gamma - E_\beta) t \right] \times \right. \\ \left. \times \int \langle \gamma | \sum_k e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_k} | \beta \rangle e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}(t)} \frac{1}{q^2} d\mathbf{q} \right|^2 b db. \quad (57)$$

При некоторых упрощениях (прямолинейность траектории иона и постоянство его скорости) в (57) можно выполнить интегрирование по dt , db и частично по $d\mathbf{q}$, тогда сечение возбуждения принимает вид, подобный сечению в первом борновском приближении (35) [181].

В атомной области соударений для рассмотрения неупругого столкновения атома с ионом применим также классический подход, каким является метод бинарных столкновений [182]. В нем атомный электрон и ион считаются точечными заряженными классическими частицами. При использовании законов сохранения энергии и импульса, а также закона кулоновского взаимодействия вероятность передачи электрону энергии ΔE выражается в виде функции от начальной скорости иона v_1 , удаляемого из атома электрона v_2 , параметра удара и углов рассеяния. При интегрировании вероятности по углам, параметру удара и в случае ионизации по переданной энергии получается алгебраическая формула для $\sigma(v_1, v_2)$. Для нахождения полного сечения ионизации nl -оболочки $\sigma(v_1, v_2)$ усредняется по распределению скорости связанного электрона и умножается на число эквивалентных электронов:

$$\sigma_{v_1}(nl^{-1}) = N_{nl} \int_0^\infty \sigma(v_1, v_2) f_{nl}(v_2) dv_2. \quad (58)$$

Здесь $f_{nl}(v_2)$ — функция распределения скорости связанного электрона, выражающаяся через квадрат модуля волновой функции электрона в импульсном пространстве:

$$f_{nl}(v) = 4\pi p^2 \frac{m}{2l+1} \sum_{m_l=-l}^l |u_{nlm_l}(\mathbf{p})|^2, \quad (59)$$

где $u_{nlm}(\mathbf{p})$ — Фурье-образ одноэлектронной волновой функции в координатном пространстве (1.6) (см. разд. 10.2). При использовании водородоподобных волновых функций для $f_{nl}(v)$ получается алгебраическое выражение, например, для 1s-электрона

$$f_{1s}(v) = \frac{32}{\pi} \frac{v_0^5 v^2}{(v^2 + v_0^2)^4}, \quad v_0 = \left[\frac{2I_{1s}}{m} \right]^{1/2}. \quad (60)$$

В водородоподобном приближении имеет место следующее простое выражение для сечения образования nl^{-1} -вакансии [177]:

$$\sigma_{v_1}(nl^{-1}) = \frac{N_{nl} \pi (Z_p^* e^2)^2}{I_{nl}^2} G(V). \quad (61)$$

V — редуцированная скорость, равная отношению v_1 к средней орбитальной скорости электрона $\bar{v}_e$. Универсальная функция $G(V)$ табулирована, например, в [177].

В случае медленного удара ($v_p \ll \bar{v}_e$) и сравнительно сильного возмущения ($Z_p \approx Z_t$) основной метод расчета заселенностей уровней — квазимолекулярный, рассматривающий соударение как образование и распад неустойчивой двухцентрковой молекулы [183, 178]. При медленном сближении атома и иона их электроны успевают адиабатически приспособиться к двухцентровому полю, и образуются одноэлектронные молекулярные орбитали. Об этом, например, свидетельствуют рентгеновские спектры в виде молекулярных полос, излучаемые при таких столкновениях [184]. Энергии различных молекулярных орбиталей неодинаковым образом зависят от межъядерного расстояния, поэтому во время столкновения происходит сближение уровней энергии и изменение порядка их расположения. При этом электроны заполненных оболочек могут переходить в возбужденные уровни. Возможности таких переходов определяются при помощи корреляционных диаграмм — схем изменения молекулярных уровней в зависимости от расстояния между ядрами. Вероятности переходов выражаются через интегралы перекрывания зависящей от времени волновой функции квазимолекулярной системы с функциями ее конечного разведенного состояния при $t \rightarrow \infty$. Квазимолекулярный метод позволяет также описать процесс, происходящий только при соударениях атомов с ионами или ядрами — захват атомных электронов налетающей частицей или перезарядку частиц [66]. Этот процесс наиболее вероятен при большом заряде $Z_p e$, но его сечение быстро уменьшается с увеличением скорости относительного движения ядер [66].

В ионно-атомных столкновениях с большой вероятностью образуются конфигурации со многими вакансиями. Сечение многократной ионизации внешних и промежуточных оболочек может быть приближенно выражено через сечения однократной ионизации при помощи статистического полуклассического метода [185, 177]. Возможность статистического подхода основана на предположении, что характеристическое время релаксации электронных оболочек велико по сравнению с продолжительностью удара, по-

этому взаимодействие между налетающим ионом и электроном слабо зависит от состояний других электронов мишени.

Пусть $w_b(n_1 l_1^{-1})$ — вероятность образования вакансии $n_1 l_1^{-1}$ в одноэлектронном состоянии при ионно-атомном столкновении с прицельным параметром b . Вероятность того, что этот электрон не будет удален, равна $1 - w_b(n_1 l_1^{-1})$. Если принять, что $w_b(n_1 l_1^{-1})$ не зависит от числа электронов N_1 в оболочке, то вероятность образования в ней m_1 вакансий имеет вид

$$W_b(n_1 l_1^{-m_1}) = \binom{N_1}{m_1} w_b(n_1 l_1^{-1})^{m_1} [1 - w_b(n_1 l_1^{-1})]^{N_1 - m_1}. \quad (62)$$

Вероятность образования вакансий в двух оболочках (или подоболочках) выражается в виде произведения вероятностей их независимой ионизации (62):

$$W_b(n_1 l_1^{-m_1} n_2 l_2^{-m_2}) = W_b(n_1 l_1^{-m_1}) W_b(n_2 l_2^{-m_2}). \quad (63)$$

Полное сечение процесса в полуклассическом приближении получается путем подстановки (62), (63) для данного параметра удара b в (53).

При столкновениях атомов с многозарядными ионами, особенно в случае малых скоростей относительного движения ядер, следует принимать во внимание не только прямую ионизацию, но и захват атомных электронов ионом.

Вследствие приближенности методов описания ионно-атомных столкновений и сложности рентгеновских и оже-спектров, возбуждаемых ионным пучком, их интерпретация часто ограничивается лишь группами линий. При этом заселенности усредняются по многоэлектронным квантовым числам или используется предположение, что все состояния одной конфигурации заселены одинаковым образом.

4.4. Расчет вероятностей многоэлектронных переходов методом внезапного возмущения атома

Образование нескольких вакансий в электронных оболочках атома возможно не только в ионно-атомных столкновениях, но с меньшей вероятностью также при взаимодействии атома с электронами и фотонами, в результате многоэлектронных радиационных и оже-переходов в атомах и ядерных превращений. Последовательный расчет вероятностей таких многоэлектронных процессов требует применения сложных корреляционных методов (см. разд. 5.3, 7.2, 8.3), поэтому результаты таких расчетов пока немногочисленны. При интерпретации спутных линий в рентгеновских и электронных спектрах широко применяется менее точный, но достаточно простой и универсальный метод описания многоэлектронных процессов, использующий модель встряски атома при его внезапном возмущении [186, 189].

Предположим, что до момента времени $t=0$ атом находился в стационарном состоянии n , описываемом волновой функцией гамильтониана H_0

$$H_0 u_n = E_n u_n, \quad (64)$$

а за малый промежуток времени $0 < t < \tau$ произошло внезапное возмущение атома (например, изменился заряд ядра). Гамильтониан новой системы — H_1 , ему соответствуют собственные функции v_m :

$$H_1 v_m = E'_m v_m. \quad (65)$$

Вследствие внезапности возмущения состояние электронной системы не успело измениться и в момент τ оно описывается волновой функцией

$$\Psi(\tau) = u_n \exp \left[-\frac{i}{\hbar} E_n \tau \right]. \quad (66)$$

Разлагая ее по полному базису волновых функций нового гамильтониана системы, получаем

$$u_n \exp \left[-\frac{i}{\hbar} E_n \tau \right] = \sum_m c_m v_m \exp \left[-\frac{i}{\hbar} E'_m \tau \right]. \quad (67)$$

Если выполняется условие

$$\tau \ll \frac{\hbar}{E'_m - E_n}, \quad (68)$$

то

$$\exp \left[\frac{i}{\hbar} (E'_m - E_n) \tau \right] \approx 1. \quad (69)$$

Умножая уравнение (67) на v_m^* и интегрируя в координатном пространстве, а также учитывая (69), находим выражение для вероятности перехода из состояния n в состояние нового гамильтониана m :

$$W(n \rightarrow m) = |c_m|^2 = |\langle v_m | u_n \rangle|^2 = |\langle u_n | v_m \rangle|^2. \quad (70)$$

Обратим внимание на то, что при выводе (70) не было сделано предположения о малости возмущения, предполагалась только его кратковременность (68).

Если n и m отличаются состоянием одного электрона, то знаменатель в правой части (68) приближенно равен разности одно-электронных энергий или, если опустить меньшую из них (энергию возбужденного электрона), — энергии связи I электрона в начальном состоянии. Таким образом, возмущение можно считать внезапным, если его продолжительность меньше периода $\hbar/I$, который имеет порядок 10^{-13} — 10^{-17} с.

В общем случае модель встряски предполагает возможность разделения системы на две подсистемы, взаимодействие между

которыми описывается средним полем; в одной подсистеме происходит квантовый скачок — это действует на вторую подсистему как внезапное изменение поля и приводит к ее возбуждению или ионизации [186]. Итак, многочастичный процесс разделяется на два этапа и полная вероятность выражается как произведение:

$$W = W_1 W_2, \quad (71)$$

где W_1 — вероятность изменения заряда ядра, образования вакансии или ее перехода из одной оболочки в другую при «замороженном» состоянии других электронов, а W_2 — вероятность возбуждения или ионизации подсистемы пассивных электронов при их встряске, не зависящая от природы встряски.

Таким образом, необходимым условием применимости метода внезапного возмущения является не только кратковременность возмущения, но и сравнительная слабость связи между обеими подсистемами — малое перекрывание их волновых функций. Это сводится к требованию, чтобы электроны, участвующие в процессе, создающем возмущение, и электроны, испытывающие это возмущение, находились в различных оболочках и даже слоях. Выполнение этого условия трудно обеспечить, если первичный процесс представляет собой рентгеновский или оже-переход, затрагивающий несколько оболочек, поэтому метод внезапного возмущения реже и с меньшим успехом применяется для описания многоэлектронных переходов в атомах, чем для многократной ионизации или ионизации и возбуждения атомов при их взаимодействии с частицами или рентгеновскими лучами.

В результате внезапного возмущения возможны следующие процессы: встряхивание (shake-up) — возбуждение пассивного электрона, стряхивание (shake-off) — дополнительная ионизация атома, а также — со значительно меньшей вероятностью — возбуждение или удаление из атома нескольких электронов. Если возмущается электрон, находящийся в возбужденном состоянии, то может произойти также его переход в нижележащее состояние (shake-down).

Вероятность первичного процесса (W_1), описываемого одно-(двух-)электронным оператором, рассчитывается в одно-(двух-)электронном приближении. Если нас интересует лишь вероятность образования дополнительной вакансии, а не многоэлектронного состояния атома, то при расчете W_2 можно применять одноэлектронную модель. Тогда вероятность образования вакансии удобно выразить через вероятность электрону остаться в своей оболочке или подоболочке. Эта последняя величина равна квадрату интеграла перекрывания радиальных волновых функций электрона в атоме и ионе с этой вакансией (интеграл перекрывания спин-орбитальных волновых функций электрона равен кронекеровской δ -функции). Возводя эту вероятность в степень, равную числу электронов в оболочке или подоболочке, находим вероятность того, что все эквивалентные электроны не изменят своих состояний при внезапном возмущении, а вычитая ее из единицы — выраже-

ние для вероятности удаления хотя бы одного эквивалентного электрона. В релятивистском и нерелятивистском приближениях имеем [189]:

$$W^{rel}(nlj^{-1}) = 1 - \left\{ \int [P_{nlj}^a(r) P_{nlj}^i(r) + Q_{nlj}^a(r) Q_{nlj}^i(r)] dr \right\}^{2N_{nlj}} - W_F^{rel}, \quad (72)$$

$$W(nl^{-1}) = 1 - \left(\int P_{nl}^a(r) P_{nl}^i(r) dr \right)^{2N_{nl}} - W_F. \quad (73)$$

Индексы a и i обозначают волновые функции атома и иона (с вакансией, возникновение которой является причиной возмущения). W_F представляет собой поправку, учитывающую невозможность встряхивания электронов в занятые одноэлектронные состояния, например, для (72)

$$W_F^{rel} = N_{nlj} \sum_{n'} \frac{N_{n'lj}}{2j+1} \int [P_{nlj}^a(r) P_{n'lj}^i(r) + Q_{nlj}^a(r) Q_{n'lj}^i(r)] dr. \quad (74)$$

Другая приближенная формула для вероятности образования вакансии получается из (62) в случае $m=1$ при опускании зависимости вероятности от параметра b и выражении $w(nl^{-1})$ через интеграл перекрывания одноэлектронных волновых функций $1 - \int P_{nl}^a(r) P_{nl}^i(r) dr$.

Вследствие ортогональности спин-орбитальных волновых функций, переходы при внезапном возмущении в одноконфигурационном приближении возможны лишь с сохранением одноэлектронных квантовых чисел, за исключением n .

Результаты расчета вероятностей стряхивания для атомов инертных газов и других элементов [189, 9] показывают, что этот процесс при образовании вакансии во внутренней оболочке более вероятен для электронов внешних оболочек. Вероятность стряхивания убывает при увеличении заряда ядра и полная вероятность образования вакансии в любой оболочке почти не зависит от Z . Встряхивание электронов из внутренних оболочек маловероятно из-за слабого перекрывания их волновых функций с функциями возбужденных состояний, а для внешних электронов вероятность этого процесса становится сравнимой с вероятностью стряхивания [189].

В некоторых случаях для расчета заселенностей уровней необходимы также вероятности встряхивания и стряхивания электронных оболочек, зависящие от многоэлектронных квантовых чисел. Соответствующие выражения получаются непосредственно из (70) при использовании многоэлектронных волновых функций атома и иона только в случае внезапного возмущения, обусловленного ядерным превращением, например, β -распадом ядра. Если причиной возмущения является образование вакансии во внутренней оболочке, то в начальном состоянии подсистема пассивных

электронов не описывается собственной волновой функцией и следует вводить матрицу плотности.

Предположим, что при $t < 0$ N -электронный атом находился в состоянии γ , которому соответствует волновая функция $\Psi(\gamma)$, а состояние подсистемы из $N-1$ электрона описывалось редуцированной матрицей плотности $(N-1)$ -го порядка:

$$\Gamma_{\gamma}^{(N-1)}(x'_1, \dots, x'_{N-1}, t | x_1, \dots, x_{N-1}, t) = \\ = N! \int \Psi^*(\gamma | x'_1, \dots, x'_{N-1}, x_N, t) \Psi(\gamma | x_1, \dots, x_{N-1}, x_N, t) dx_N. \quad (75)$$

Если образование вакансии происходит внезапно, то матрица плотности не успевает измениться. Ее разложение по собственным функциям Φ гамильтониана $(N-1)$ -электронной системы имеет вид:

$$\Gamma_{\gamma}^{(N-1)}(x'_1, \dots, x'_{N-1}, t | x_1, \dots, x_{N-1}, t) = \\ = N! \sum_{\gamma' \gamma''} c_{\gamma \gamma'}^* c_{\gamma \gamma''} \Phi^*(\gamma' | x'_1, \dots, x'_{N-1}, t) \Phi(\gamma'' | x_1, \dots, x_{N-1}, t). \quad (76)$$

Суммирование в (76) содержит интегрирование по непрерывному спектру. Сравнивая (75) с (76) при $t=0$, умножая обе стороны равенства (76) на $\Phi(\gamma' | x'_1, \dots, x'_{N-1}) \Phi^*(\gamma'' | x_1, \dots, x_{N-1})$ и интегрируя по $dx_1, \dots, dx_{N-1}, dx'_1, \dots, dx'_{N-1}$, получаем следующее выражение для вероятности перехода $\gamma \rightarrow \gamma'$ вследствие внезапного возмущения:

$$W(\gamma \rightarrow \gamma') = |c_{\gamma \gamma'}|^2 = \int dx_N \left| \int \Phi^*(\gamma' | x_1, \dots, x_{N-1}) \times \right. \\ \left. \times \Psi(\gamma | x_1, \dots, x_{N-1}, x_N) dx_1, \dots, dx_{N-1} \right|^2. \quad (77)$$

Пусть конфигурация атома содержит одну открытую оболочку, а начальная вакансия образуется в заполненной оболочке $n_1 l_1^{4l_1+2}$. Выражения для вероятностей встряхивания и стряхивания электронов из оболочки $n_2 l_2^{N_2}$ получаются из (77) путем пересвязывания моментов в функции Ψ и выражения интеграла как матричного элемента оператора нулевого ранга через интегралы перекрывания одноэлектронных волновых функций. При этом пренебрегается обменным взаимодействием между подсистемами, а также малыми членами, содержащими интегралы перекрывания $\langle nl | n'l \rangle$ ($n \neq n'$) в более высоких степенях:

$$W^{su}(K_0 n_1 l_1^{4l_1+2} n_2 l_2^{N_2} \gamma_2 L_2 S_2 J \rightarrow K_0 n_1 l_1^{4l_1+1} n_2 l_2^{N_2-1} \bar{\gamma}_2 \bar{L}_2 \bar{S}_2 (L_0 S_0) n l S J') = \\ = N_2 \delta(l_2, l) \Pi_1^2[L_2, S_2, J'] \sum_j [j] \left[\sum_{\bar{\gamma}_2'} c_{\bar{\gamma}_2'}^* (-1)^{\bar{L}_2' + \bar{S}_2' + L' + S'} \times \right. \\ \left. \times [L_0', S_0', L', S']^{1/2} (l_2^{N_2} \gamma_2 L_2 S_2 \| l_2^{N_2-1} \bar{\gamma}_2 \bar{L}_2 \bar{S}_2 l_2) \times \right.$$

$$\times \left\{ \begin{matrix} L' & l_1 & L_2 \\ S' & 1/2 & S_2 \\ J' & j & J \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} l_2 & \bar{L}'_2 & L_2 \\ l_1 & L' & L'_0 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} \frac{1}{2} & \bar{S}'_2 & S_2 \\ \frac{1}{2} & S' & S'_0 \end{matrix} \right\} \right]^2, \quad (78)$$

$$\begin{aligned} W^{so}(K_0 n_1 l_1^{4l_1+2} n_2 l_2^{N_2} \gamma_2 L_2 S_2 J \rightarrow K_0 n_1 l_1^{4l_1+1} n_2 l_2^{N_2-1} \bar{\gamma}_2 \bar{L}_2 \bar{S}_2 L_0 S_0 J_0) = \\ = N_2 \Pi_2^2[L_2, S_2, J_0] \sum_{jj' J'} [j, j', J'] \left[\sum_{\alpha'_i} c_{\alpha'_i}^{\alpha_2} [L'_0, S'_0]^{1/2} \times \right. \\ \left. \times (l_2^{N_2} \gamma_2 L_2 S_2 \parallel l_2^{N_2-1} \bar{\gamma}_2 \bar{L}'_2 \bar{S}'_2 l_2) \left\{ \begin{matrix} \bar{L}'_2 & \bar{S}'_2 & J' \\ l_2 & \frac{1}{2} & j' \\ L_2 & S_2 & J \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} L'_0 & S'_0 & J_0 \\ l_1 & \frac{1}{2} & j \\ \bar{L}'_2 & \bar{S}'_2 & J' \end{matrix} \right\} \right]^2 \right]. \quad (79) \end{aligned}$$

Здесь α_2 — набор многоэлектронных квантовых чисел конечного состояния, за исключением J_0 ; $c_{\alpha'_i}^{\alpha_2}$ — коэффициент разложения волновой функции этого состояния в промежуточной связи через функции чистой связи (для начального состояния используется функция чистой связи); Π_1 и Π_2 — произведения радиальных интегралов перекрывания:

$$\Pi_1 = \int_0^\infty P_{n_1 l_1}^a(r) P_{n_1 l_1}^i(r) dr \prod_{k \in K} s(n_k l_k)^{N_k}, \quad (80)$$

$$\Pi_2 = [1 - s(n_2 l_2)^2] \prod_{k \in K} s(n_k l_k)^{2N_k}, \quad (81)$$

где $K = K_0 l_1^{4l_1+1} l_2^{N_2-1}$, индексы a и i обозначают волновые функции атома и иона с вакансией $n_1 l_1^{-1}$, а

$$s(nl) = \int_0^\infty P_{nl}^a(r) P_{nl}^i(r) dr. \quad (82)$$

Множитель Π_2 преобразован так, что он, как и Π_1 , не содержит интеграла по функции непрерывного спектра; при этом использовано условие, чтобы (79), просуммированное по многоэлектронным квантовым числам конечного состояния, переходило бы в выражение в одноэлектронном приближении, аналогичное (62) при $m=1$.

Если оболочка $n_2 l_2^{N_2}$ является заполненной, то при стряхивании уровни $n_1 l_1^{-1} n_2 l_2^{-1} \gamma J$ заселяются прямо пропорционально их статвесам.

5. СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ

Уменьшение интенсивности пучка рентгеновских лучей при его прохождении через газы и пары, особенно тяжелых элементов, обуславливается несколькими процессами: ионизацией и возбуждением атомов, рассеянием лучей, а при больших энергиях фотонов еще образованием электронно-позитронных пар.

Образование пар становится возможным в случаях, когда энергия фотона превышает сумму масс покоя электрона и позитрона, равную примерно 1 МэВ, и соответственно длина волны излучения $\lambda \lesssim 10^{-3}$ нм. Этот процесс относится больше к ядерной, чем к атомной физике, и здесь рассматриваться не будет.

Ослабление пучка рентгеновских лучей от 1 МэВ до приблизительно 100 кэВ в основном происходит за счет их рассеяния на атомах (разд. 10.2). При еще меньших энергиях, соответствующих интервалу энергий связи электронов в атомах, доминирующим процессом становится поглощение лучей вследствие фотоэффекта. Этому процессу, а также тесно связанному с ним фотовозбуждению атома и посвящена настоящая глава. В разд. 5.1 вводятся атомные и макроскопические величины, характеризующие поглощение рентгеновских лучей, и получаются общие выражения для сечений фотоионизации и фотовозбуждения. В разд. 5.2 они конкретизируются для атомов с открытыми оболочками при использовании одноконфигурационных волновых функций. В разд. 5.3 рассматриваются теоретические методы учета корреляционных эффектов в спектрах фотопоглощения.

5.1. Коэффициент и сечение фотопоглощения

Рассмотрим поглощение монохроматического пучка рентгеновских лучей в газе, состоящем из атомов одного элемента. Пусть направление пучка совпадает с осью x . Интенсивность лучей $I_\omega(x)$ (энергия, проходящая в единицу времени через единичную поверхность, расположенную перпендикулярно к направлению пучка) изменяется в слое между x и $x+dx$ на величину $dI_\omega(x)$, которая пропорциональна интенсивности $I_\omega(x)$ и толщине слоя dx :

$$dI_\omega(x) = -\mu_\omega I_\omega(x) dx. \quad (1)$$

Отрицательный знак указывает на уменьшение интенсивности. μ_ω — линейный коэффициент поглощения рентгеновских лучей с энергией $\hbar\omega$ в данном веществе (в общем случае при учете других процессов ослабления пучка он должен быть заменен суммой коэффициентов поглощения, рассеяния лучей и образования пар).

Интегрируя уравнение (1) с граничным условием $I(0) = I_0$, получаем:

$$I_\omega(x) = I_0 e^{-\mu_\omega x}. \quad (2)$$

Согласно (2), коэффициент поглощения имеет размерность L^{-1} и равен $1/d$, где d — расстояние, при прохождении которого интенсивность пучка уменьшается в e раз.

Обычно используется массовый коэффициент поглощения μ_ω/ρ где ρ — плотность вещества. Он характеризует относительное поглощение рентгеновских лучей единицей массы вещества.

Наряду с коэффициентом поглощения, представляющим собой макроскопическую величину, вводится атомная величина — эффективное сечение поглощения σ_ω , характеризующее поглощение рентгеновских лучей частоты ω одним атомом. Согласно общему определению, сечение фотопоглощения равно отношению числа квантов n_ω , поглощенных одним атомом в единицу времени, к плотности потока падающих фотонов:

$$\sigma_\omega = \frac{n_\omega}{j_\omega}. \quad (3)$$

Умножая числитель и знаменатель на энергию кванта, получаем:

$$\sigma_\omega = \frac{n_\omega \hbar \omega}{I_\omega}, \quad (4)$$

где $n_\omega \hbar \omega$ — энергия, поглощенная одним атомом в единицу времени. Если в единице объема имеется N_0 атомов и каждый из них поглощает независимо от других, то интенсивность, поглощенная в слое между x и $x+dx$, выражается следующим образом:

$$dI_\omega(x) = -n_\omega \hbar \omega N_0 dx = -\sigma_\omega N_0 I_\omega(x) dx. \quad (5)$$

Сравнивая (5) с (1), находим соотношение между сечением и коэффициентом поглощения:

$$\sigma_\omega = \mu_\omega / N_0. \quad (6)$$

С другой стороны, $\rho = N_0 M$, где M — масса одного атома, и массовый коэффициент поглощения выражается через атомные величины:

$$\frac{\mu_\omega}{\rho} = \frac{\sigma_\omega}{M}. \quad (7)$$

Число поглощенных фотонов n_ω равно числу ионизированных атомов, а поскольку рассматривается один атом, то оно представляет собой вероятность фотоионизации атома путем поглощения кванта соответствующей частоты. Таким образом, (3) эквивалентно соотношению между сечением и вероятностью процесса (1.245).

Если в кубе объемом V , на гранях которого налагаются условия периодичности для электромагнитного поля, имеется n фотонов данного сорта, то плотность потока фотонов равна

$$j = \frac{cn}{V}, \quad (8)$$

а сечение —

$$\sigma = \frac{WV}{cn}. \quad (9)$$

Обычно при рассмотрении фотопоглощения берется $V=1$ и $n=1$, тогда

$$\sigma = W/c. \quad (10)$$

Вероятность возбуждения атома фотоном в состояние дискретного или непрерывного спектра определяется в первом порядке теории возмущений выражениями (1.242) и (1.236).

Если в начальный момент времени атом находился в состоянии γ , то вероятность его однофотонной ионизации путем образования иона, а также фотоэлектрона с волновым вектором в интервале $\mathbf{q}, \mathbf{q}+d\mathbf{q}$ (квантовые числа системы ион+электрон обозначим через β), согласно (1.236), (1.240), равна:

$$dW(\gamma \rightarrow \beta) = \frac{2\pi}{\hbar} \langle \beta n_{\mathbf{k}\rho} - 1 | H' | \gamma n_{\mathbf{k}\rho} \rangle^2 \delta(E_\beta - E_\gamma - \hbar\omega) q^2 dq d\Omega, \quad (11)$$

где $n_{\mathbf{k}\rho}$ — число фотонов с волновым вектором $\mathbf{k}$ и единичным вектором поляризации $\hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}\rho}$ в начальном состоянии системы; $d\Omega$ — элемент пространственного угла вылета фотоэлектрона. Волновая функция фотоэлектрона нормирована на $\delta(\mathbf{q}-\mathbf{q}')$.

Оператор взаимодействия атома с электромагнитным полем в релятивистском приближении имеет вид (1.230). В нерелятивистском приближении в H' (1.232) следует оставить лишь основной член, линейный по $\mathbf{A}$, так как квадратичный член в первом порядке описывает только двухфотонные переходы, которые из-за наличия в этом операторе параметра малости α во второй степени происходят со значительно меньшей вероятностью и ими в сечении поглощения можно пренебречь.

Волновая функция системы атом+излучение представляет собой произведение функций атома и поля, поэтому матричный элемент оператора H_1' факторизуется на атомную и фотонную части. В фотонный матричный элемент вносит вклад лишь один член разложения векторного потенциала $\mathbf{A}$ (1.233), содержащий оператор $a_{\mathbf{k}\rho}$. С учетом (1.234) и принимая $n_{\mathbf{k}\rho}=1$, $V=1$, находим (для $t=0$):

$$\langle n_{\mathbf{k}\rho} - 1 | \mathbf{A}(\mathbf{r}) | n_{\mathbf{k}\rho} \rangle = \left[\frac{2\pi c^2 \hbar}{\omega} \right]^{1/2} \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}\rho} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}. \quad (12)$$

Из-за наличия в выражении (11) δ -функции интегрирование по $d\mathbf{q}$ при помощи

$$\delta \left[\frac{\hbar^2}{2m} (q^2 - q_0^2) \right] = \frac{m}{\hbar^2 q_0} \delta(q - q_0) \quad (13)$$

сводится к выделению значения q , определенного законом сохранения энергии

$$q_0 = \left[\frac{2m}{\hbar^2} (E_\gamma - E_{\gamma'} + \hbar \omega) \right]^{1/2}, \quad (14)$$

где γ' — состояние иона.

Используя определения H' в нерелятивистском и релятивистском приближениях, соотношение (10), а также формулы (12), (13), получаем следующие выражения для дифференциального сечения фотоионизации [190] в нерелятивистском

$$\frac{d\sigma^{ion}(\gamma \rightarrow \beta)}{d\Omega} = \frac{4\pi^2 e^2 q}{m \omega \hbar^2} \left| \langle \beta | \sum_j \mathbf{p}_j \cdot \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}\rho} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j} | \gamma \rangle \right|^2 \quad (15)$$

и в релятивистском ($\hbar^2 q^2 / 2m \ll mc^2$) приближениях

$$\frac{d\sigma_{rel}^{ion}(\gamma \rightarrow \beta)}{d\Omega} = \frac{4\pi^2 e^2 c m q}{\omega \hbar^2} \left| \langle \beta | \sum_j \alpha_j \cdot \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}\rho} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j} | \gamma \rangle \right|^2. \quad (16)$$

Суммирование в (15), (16) проводится по всем электронам атома, $d\Omega$ — элемент пространственного угла вылета фотоэлектрона.

При помощи соотношения (1.266) нерелятивистский оператор в (15) из p -формы может быть преобразован в более широко используемую r -форму:

$$\frac{d\sigma^{ion}(\gamma \rightarrow \beta)}{d\Omega} = \frac{4\pi^2 e^2 m q k}{\hbar^2} \left| \langle \beta | \sum_j \mathbf{r}_j \cdot \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}\rho} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j} | \gamma \rangle \right|^2. \quad (17)$$

Для описания нерелятивистского фотоэлектрона, движущегося с волновым вектором $\mathbf{q}$ и проекцией спина μ , будем использовать волновую функцию ψ^- (4.40). Если важно лишь состояние иона, то подставляя это выражение для ψ^- в (17) и используя свойство ортогональности сферических функций, дифференциальное сечение можно проинтегрировать по углам вылетающего фотоэлектрона и получить полное сечение:

$$\sigma^{ion}(\gamma \rightarrow \gamma' q \mu) = 4\pi^2 \frac{e^2 m}{\hbar^2} \frac{k}{q} \sum_{lm_l} \left| \langle \gamma' q l m_l \mu | \sum_j \mathbf{r}_j \cdot \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}\rho} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j} | \gamma \rangle \right|^2. \quad (18)$$

Согласно обсуждению, проведенному в разд. 1.8, в нерелятивистском приближении при описании поглощения атомом мягких рентгеновских лучей экспоненту $e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j}$ можно принимать равной единице (вклад других членов ее разложения для энергий фотона, меньших 1 кэВ, не превышает одного процента, а для энергий до 10 кэВ — имеет порядок нескольких процентов [191]).

Оператор дипольного перехода $\mathbf{r}_j \cdot \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}\rho}$ приводится к форме неприводимого оператора путем выражения скалярного произведения через сферические компоненты векторов:

$$\mathbf{r}_j \cdot \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}\rho} = \sum_p (-1)^p C_{-p}^{(1)}(\hat{\mathbf{e}}) C_p^{(1)}(\hat{\mathbf{r}}_j) r_j. \quad (19)$$

Если атомы возбуждаются неполяризованным пучком лучей и рассматривается заселение уровней, а не состояний, то (18) следует просуммировать по проекциям моментов конечного состояния (иона и электрона) и усреднить по проекциям моментов начального состояния, а также по двум компонентам вектора поляризации $\varrho=1, 2$. При этом удобно изменить схему связи: моменты электрона l и s связывать в полный момент, а последний — с полным моментом иона. Окончательно, применяя теоремы Вигнера—Эккарта и для $C_p^{(1)}(\hat{e})$ — сложения сферических функций

$$\sum_p (-1)^p C_{-p}^{(l)}(\theta_1, \varphi_1) C_p^{(l)}(\theta_2, \varphi_2) = P(\cos \theta_{12}) \quad (20)$$

($P(\cos \theta)$ — полином Лежандра, который при $\theta=0$ равен 1), а также соотношение

$$\sum_{MM'} |\langle \gamma J M | C_p^{(l)} | \gamma' J' M' \rangle|^2 = [l]^{-1} |\langle \gamma J || C^{(l)} || \gamma' J' \rangle|^2, \quad (21)$$

получаем

$$\sigma^{ion}(\gamma J \rightarrow \gamma' J' \varepsilon) = \frac{4\pi^2 \alpha}{3e^2} \frac{\hbar \omega}{2J+1} \sum_{lJ''} |\langle \gamma' J' \varepsilon l J'' || D^{(1)} || \gamma J \rangle|^2. \quad (22)$$

Здесь $P_{ei}(r)$ уже нормирована на $\delta(\varepsilon - \varepsilon')$; α — постоянная тонкой структуры; $D^{(1)} = -\Sigma e r_j^{(1)}$ — оператор дипольного перехода. Если его разделить на $a_0 e$ и таким образом сделать безразмерным (его матричный элемент использовать в атомных единицах), то коэффициент в (22) становится равным $4\pi^2 \alpha a_0^2 / 3 = 2,68909 \cdot 10^{-22} \text{ м}^2$. Полное сечение можно выразить также через плотность силы осциллятора (1.281):

$$\sigma^{ion}(\gamma J \rightarrow \gamma' J' \varepsilon) = \frac{2\pi^2 \alpha \hbar^2}{m} \sum_{lJ''} \frac{df(\gamma J, \gamma' J' \varepsilon l J'')}{d\varepsilon}. \quad (23)$$

Сечение фотоионизации в релятивистском приближении получается аналогично, т. е. исходя из (16) при использовании четырехкомпонентной волновой функции ψ^- фотоэлектрона [78] (вместе с тем приводим выражение и для функции ψ^+ , которая будет необходима в гл. 10):

$$\psi_{\mathbf{q}}^{\mp}(\mathbf{r}, \sigma) = \frac{1}{q} \sum_{jlm_j} i^l e^{\mp i \Phi_{jl}} (\Omega_{jlm_j}^*(\hat{\mathbf{q}}) \chi_{\mu}) \Phi_{qjlm_j}(\mathbf{r}). \quad (24)$$

Здесь Φ — одноэлектронная релятивистская волновая функция (1.169); Ω — обобщенная сферическая функция (1.170) от углов волнового вектора $\mathbf{q}$; χ_{μ} — единичный спинор, равный $\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$ при $\mu=1/2$ и $\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$ при $\mu=-1/2$; Φ_{jl} — фаза рассеяния.

Окончательное выражение для полного сечения имеет вид [192]

$$\sigma_{rel}^{ion}(\gamma \rightarrow \gamma' \varepsilon) = \frac{4\pi^2 e^2}{k} \sum_{jlm_j} \left| \langle \gamma' \varepsilon jlm_j | \hat{\epsilon}_{kp} \cdot \sum_t \alpha_t e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_t} | \gamma \rangle \right|^2, \quad (25)$$

где γ квантовые числа атома в начальном состоянии; а γ' и εjlm_j — соответственно квантовые числа иона и фотоэлектрона в конечном состоянии системы; радиальная волновая функция фотоэлектрона нормирована на $\delta(\varepsilon - \varepsilon')$.

Вероятность фотовозбуждения атома на дискретный уровень имеет величину, сравнимую с вероятностью фотоионизации только при воздействии рентгеновских лучей на внешние или промежуточные оболочки, волновые функции которых более сильно перекрываются с функциями открытых оболочек, поэтому фотовозбуждение обычно рассматривается в нерелятивистском приближении. Этот процесс имеет резонансный характер — он возможен лишь при энергии рентгеновских лучей, равной энергии возбуждения. Вероятность однофотонного возбуждения атома в единицу времени из состояния γ в состояние γ' определяется формулой (1.242). Аналогично, как и в случае фотоионизации, вычисляя фотонную часть матричного элемента оператора H' по (1.234) и преобразуя оператор перехода из p -формы в r -форму при помощи соотношения (1.266), находим:

$$\sigma^{ex}(\gamma \rightarrow \gamma') = 4\pi^2 \hbar \omega \alpha \left| \langle \gamma' | \hat{\epsilon}_{kp} \cdot \sum_j \mathbf{r}_j e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j} | \gamma \rangle \right|^2. \quad (26)$$

В случае поглощения неполяризованного света в дипольном приближении сечение возбуждения из уровня γJ в $\gamma' J'$ выражается через силу линии S или силу осциллятора f (1.280):

$$\sigma^{ex}(\gamma J \rightarrow \gamma' J') = \frac{4}{3} \pi^2 \frac{\alpha}{e^2} \hbar \omega \frac{1}{2J+1} S(\gamma J, \gamma' J') = 2\pi^2 \alpha \frac{\hbar^2}{m} f(\gamma J, \gamma' J'). \quad (27)$$

Отметим, что полные сечения возбуждения измеряются в $\text{м}^{-2} \times \text{Хед. энергии}$.

При возбуждении атома высокоэнергетичными рентгеновскими лучами его конечные состояния являются автоионизационными. Согласно разд. 2.4, волновая функция такого состояния представляет собой суперпозицию функций дискретного и непрерывного спектров, например, в случае конечного состояния, взаимодействующего с одним континуумом, имеет вид (2.101). Подставляя это выражение в матричный элемент оператора перехода, согласно (2.111), имеем

$$M^{ph} = a_{\mathcal{E}}^* M^{ex} + a_{\mathcal{E}}^* \pi V_{\mathcal{E}}^* \times M^{ion}, \quad \mathcal{E} = E(nl^{-1}) + \varepsilon. \quad (28)$$

Здесь M^{ph} , M^{ion} — соответственно амплитуды фотопоглощения и фотоионизации. M^{ex} лишь приближенно равна амплитуде фотовозбуждения, так как рассчитывается при помощи модифицированной волновой функции дискретного состояния (2.112). $V_{\mathcal{E}}$ и

κ определены согласно (2.91) и (2.98). Коэффициент $a_{\mathcal{E}}$ (2.109) описывает «размазывание» дискретного уровня вследствие его взаимодействия с континуумом.

Возводя модуль (28) в квадрат, находим следующее выражение для сечения фотопоглощения в окрестности уровня:

$$\sigma^{ph} = \sigma^{ion} \left| a_{\mathcal{E}}^* \frac{M^{ex}}{M^{ion}} + a_{\mathcal{E}}^* \pi V_{\mathcal{E}}^* \kappa \right|^2, \quad (29)$$

где σ^{ion} — сечение фотоионизации без учета наличия в континууме автоионизационного уровня. Второй множитель, описывающий резонансное изменение сечения в области этого уровня, можно выразить через слабо зависящие от энергии величины q (2.113) и κ (2.98):

$$\sigma^{ph} = \sigma^{ion} \frac{(q + \kappa)^2}{1 + \kappa^2}. \quad (30)$$

Если имеются континуумы, не взаимодействующие с данным состоянием, то к (30) следует добавить сечение фотоионизации в эти континуумы σ_2^{ion} [26]

$$\sigma^{ph} = \sigma_1^{ion} \frac{(q + \kappa)^2}{1 + \kappa^2} + \sigma_2^{ion}. \quad (31)$$

Эта формула применима также в случае конечного дискретного состояния, взаимодействующего с несколькими континуумами.

В некоторых случаях, когда электрон возбуждается без изменения его главного квантового числа (см. разд. 5.2), амплитуда фотопоглощения может существенно превышать амплитуду фотоионизации. Тогда, оставляя в (29) в скобках лишь первый член, получаем:

$$\sigma^{ph} \approx |a_{\mathcal{E}}|^2 \sigma^{ex}. \quad (32)$$

Коэффициент $|a_{\mathcal{E}}|^2$, определяемый уравнением (2.109), описывает форму линии фотовозбуждения (он представляет собой плотность конечных состояний $\rho(\mathcal{E})$ в выражении для вероятности фотовозбуждения (1.238)). Если межконфигурационный матричный элемент $V_{\mathcal{E}}$ (2.91) в области резонанса слабо зависит от энергии, то линия имеет лоренцевый вид и определяется шириной автоионизационного уровня и его энергией. Тогда приближенный расчет спектра возбуждения можно проводить по формуле (27): сначала определять полные сечения переходов, а затем распределять их с учетом естественной ширины линий, а также функции аппаратного искажения (разд. 9.1). Полные сечения или силы осцилляторов переходов фотовозбуждения могут быть сопоставлены с высотами линий экспериментального спектра лишь в случае приблизительно равных ширин линий.

5.2. Поглощение рентгеновских лучей многоэлектронным атомом. Одноконфигурационное приближение

Зависимость сечения фотопоглощения от многоэлектронных квантовых чисел в основном определяется субматричным элементом оператора перехода, выражения для которого в нерелятивистском и релятивистском приближениях приведены в разд. 1.8. При возбуждении атома рентгеновскими лучами основной тип переходов представляют

$$n_1 l_1^{4l_1+2} n_2 l_2^{N_2} \rightarrow n_1 l_1^{4l_1+1} n_2 l_2^{N_2+1}.$$

Их вероятности достигают наибольшей величины, если обе оболочки принадлежат к одному и тому же слою, а $l_2 = l_1 + 1$ [26]. В конечном состоянии между соседними внешними оболочками реализуется связь, близкая к LS -связи, тогда в нерелятивистском приближении матричный элемент оператора дипольного перехода определяется выражением (1.258).

В случае фотовозбуждения в серию Ридберга или ионизации в соответствующий континуум следует использовать формулу (1.260), а если между вакансией и открытой оболочкой имеет место не jJ -, а LS -связь, то (1.260) заменяется следующим выражением:

$$\begin{aligned} & \langle n_1 l_1^{4l_1+2} n_2 l_2^{N_2} \gamma_2 L_2 S_2 J_2 \| O^{(t)} \| n_1 l_1^{4l_1+1} n_2 l_2^{N_2} \gamma_2' L_2' S_2' J_2' \varepsilon l j J \rangle = \\ & = \delta(\gamma_2 L_2 S_2, \gamma_2' L_2' S_2') (-1)^{L'+S_1+J+l+1} [L', S', J', j, J_2, J]^{1/2} \times \\ & \times \sum_{L''} [L''] \left\{ \begin{matrix} L_2 & l_1 & L' \\ l & L'' & t \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} L_2 & J_2 & S_2 \\ J & L'' & t \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} L' & S' & J' \\ l & \frac{1}{2} & j \\ L'' & S_2 & J \end{matrix} \right\} S_{n_1 l_1, \varepsilon l}^{(t)}. \quad (33) \end{aligned}$$

Субматричный элемент приведен для общего оператора электрического мультипольного перехода, поскольку подстановка $t=1$ не приводит к какому-либо упрощению.

При фотоионизации внешней открытой оболочки матричный элемент принимает вид:

$$\begin{aligned} & \langle n_1 l_1^{N_1} \gamma_1 L_1 S_1 J_1 \| O^{(t)} \| n_1 l_1^{N_1-1} \gamma_1' L_1' S_1' J_1' \varepsilon l j J \rangle = (-1)^{L_1+S_1+J+l_1} \times \\ & \times [L_1, S_1, J_1, j, J_1', J]^{1/2} \sqrt{N_1} (l_1^{N_1} \gamma_1 L_1 S_1 \| l_1^{N_1-1} \gamma_1' L_1' S_1' l_1) S_{n_1 l_1, \varepsilon l}^{(t)} \times \\ & \times \sum_{L''} [L''] \left\{ \begin{matrix} L_1' & S_1' & J_1' \\ l & \frac{1}{2} & j \\ L'' & S_1 & J \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} L_1 & J_1 & S_1 \\ J & L'' & t \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} L_1 & t & L'' \\ l & L_1 & l_1 \end{matrix} \right\}. \quad (34) \end{aligned}$$

В (33), (34) может быть выполнено суммирование по $3nj$ -коэффициентам, однако это приводит к появлению более сложного $12j$ -коэффициента. При подстановке матричного элемента в вы-

ражение для сечения фотоионизации также можно провести суммирование по квантовым числам j и J .

В нерелятивистском дипольном приближении фотоионизация заполненной электронной оболочки описывается следующей простой формулой:

$$\begin{aligned}\sigma_{nlj}^{ion}(\omega) &\equiv \sigma^{ion}(nl^{4l+2} \rightarrow nl^{4l+1}j\epsilon) = \\ &= \frac{4}{3} \pi^2 \alpha \frac{2j+1}{2l+1} \hbar \omega [l \langle nl|r|\epsilon l-1 \rangle^2 + (l+1) \langle nl|r|\epsilon l+1 \rangle^2], \\ \hbar \omega &= I_{nlj} + \epsilon,\end{aligned}\quad (35)$$

где ϵ — энергия фотоэлектрона, а I_{nlj} — энергия связи nlj -электрона в атоме. Если энергия и радиальные интегралы в (35) рассчитываются в а. е., а сечение — в Мб, то коэффициент равен $\frac{4}{3} \pi^2 \alpha a_0^2 = 2,68909$ Мб.

Суммируя (35) по j и пренебрегая зависимостью ϵ от j , получаем выражение для полного сечения фотоионизации заполненной оболочки:

$$\begin{aligned}\sigma_{nl}^{ion}(\omega) &\equiv \sigma^{ion}(nl^{4l+2} \rightarrow nl^{4l+1}\epsilon) = \sum_j \sigma_{nlj}^{ion}(\omega) \approx \\ &\approx \frac{8}{3} \pi^2 \alpha \hbar \omega [l \langle nl|r|\epsilon l-1 \rangle^2 + (l+1) \langle nl|r|\epsilon l+1 \rangle^2].\end{aligned}\quad (36)$$

В релятивистском приближении полное сечение фотоионизации выражается через субматричные элементы операторов мультипольных переходов ${}_eO^{(t)}$ (1.270) и ${}_mO^{(t)}$ (1.269). Используя разложение для экспоненты (1.248), проводя ряд преобразований [67, 93] и выполняя суммирование по проекциям моментов и направлениям поляризации $q=1, 2$, находим соотношение:

$$\begin{aligned}\sum_{MM'q} \left| \langle \gamma' J' M' | \hat{\epsilon}_{kq} \cdot \sum_j \alpha_j e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j} | \gamma J M \rangle \right|^2 = \\ = e^{-2} \sum_t \left(\frac{\omega}{c} \right)^{2t} \frac{(2t+1)(t+1)}{[(2t+1)!!]^2 t} |\langle \gamma' J' || ({}_eO^{(t)} + {}_mO^{(t)}) || \gamma J \rangle|^2.\end{aligned}\quad (37)$$

Чтобы его применить к выражению (25), сначала необходимо в конечном состоянии пересвязать моменты иона и фотоэлектрона в общий момент, усреднить сечение по M , q и просуммировать по M' :

$$\begin{aligned}\sigma_{rel}^{ion} &= 2\pi^2 \sum_t \left(\frac{\omega}{c} \right)^{2t-1} [J]^{-1} \frac{(2t+1)(t+1)}{[(2t+1)!!]^2 t} \times \\ &\times \sum_{lJJ''} |\langle \gamma' J' \epsilon l j J'' || ({}_eO^{(t)} + {}_mO^{(t)}) || \gamma J \rangle|^2.\end{aligned}\quad (38)$$

Субматричный элемент оператора мультипольного излучения определяется выражениями (1.270) — (1.274). В случае фотоионизации заполненной оболочки сечение приобретает вид:

$$\sigma_{rel}^{ion}(n_1 l_1 j_1^{2j_1+1} \rightarrow n_1 l_1 j_1^{2j_1} \epsilon) = 2\pi^2 \sum_t \left(\frac{\omega}{c}\right)^{2t-1} [t] \sum_j [j_1, j] \times \\ \times \left\{ \frac{t+1}{t(2t+1)^2} \begin{pmatrix} j_1 & t & j \\ -\frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} \end{pmatrix}^2 R_t^2(e) + \begin{pmatrix} j_1 & t & j \\ -\frac{1}{2} & 1 & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}^2 R_t^2(m) \right\}, \quad (39)$$

где $R_t(e)$ и $R_t(m)$ — радиальные интегралы (1.273) и (1.274). Выражение (39) эквивалентно приведенному в [192], однако более удобно тем, что коэффициенты при интегралах не зависят от орбитальных моментов электронов.

Относительная вероятность образования при фотоионизации вакансий с $j=l+1/2$ и $j=l-1/2$ называется коэффициентом ветвления. Если в нерелятивистском приближении пренебречь разностью энергий связи этих электронов и считать, что между вакансией в заполненной оболочке и фотоэлектроном имеет место чистая jj -связь, то коэффициент ветвления равен отношению статистических весов конечных состояний вакансии $(l+1)/l$. Имеющая место для некоторых подоболочек существенная зависимость коэффициента от энергии фотона, особенно у порога и в области минимума Купера, объясняется корреляционными эффектами, а при малых энергиях, сравнимых с энергией расщепления уровней состояния с вакансией nlj^{-1} , — также различием энергий фотоэлектронов, вылетающих из подоболочек с $j=l\pm 1/2$ [190].

Если время вылета фотоэлектрона из атома $t_e \approx a_0 \sqrt{\frac{m}{\epsilon}}$ меньше времени релаксации атома при образовании вакансии $\tau \approx \hbar/E^{rx}$, где E^{rx} — энергия релаксации (3.19) (это имеет место при энергии фотоэлектрона ϵ порядка 100 эВ и более), то волновые функции других электронов атома не успевают измениться и функцию иона следует строить из замороженных радиальных орбиталей атома. В случае медленного фотоэлектрона, а также при фотовозбуждении начальное и конечное состояния описываются различными волновыми функциями. Вследствие их неортонормированности в матричном элементе оператора перехода появляется множитель, содержащий интегралы перекрытия функций пассивных электронов в начальном и конечном состояниях, а также дополнительные члены, соответствующие перестановке в волновой функции электронов с одинаковым орбитальным квантовым числом и содержащие интегралы типа $\int P_{nl}^{at}(r) P_{nl}^{ion}(r) dr$. Их учет приводит к существенному усложнению расчетов. Как отмечалось в разд. 1.8, в одноконфигурационном приближении целесообразно проводить расчеты, используя в радиальном интеграле и энергии различные радиальные волновые функции начального и конечного

состояний, но пренебрегая частично компенсирующимися поправками перекрывания и обмена.

Если потенциал, используемый при расчете нерелятивистских волновых функций, является нелокальным (например, потенциал Хартри—Фока), то радиальный интеграл радиационного перехода и сечение возбуждения или ионизации принимают различные численные значения в формах длины и скорости (в общем случае — в зависимости от калибровки электромагнитного поля [48]). Расхождение получается тем значительнее, чем больше нелокальная обменная часть потенциала. Она определяется степенью перекрывания волновой функции рассматриваемого электрона с функцией других (в первую очередь открытых) оболочек. Таким образом, результаты расчета сечений методом Хартри—Фока в формах длины и скорости могут существенно отличаться для переходов между соседними внешними оболочками, особенно с одинаковым n , но обычно хорошо согласуются в случае фотоионизации или возбуждения из внутренней оболочки, волновая функция которой слабо перекрывается с функцией внешней открытой оболочки. Так как результаты расчета сечения в обеих формах вблизи порога часто расположены в разных сторонах от экспериментальной кривой, то в случае сильного обменного взаимодействия в конечной конфигурации целесообразно использовать геометрическое среднее этих двух форм [193].

Радиальные интегралы, соответствующие возбуждению в серию Ридберга и фотоионизации в тот же канал непрерывного спектра, связаны асимптотическим условием, которое устанавливается [26, 46], исходя из монотонности изменения плотности силы осциллятора при переходе через край ионизации [26]

$$\left. \frac{df}{d\varepsilon} \right|_{\varepsilon=0} = \lim_{n \rightarrow \infty} f_n \left(\frac{dE_n}{dn} \right)^{-1}. \quad (40)$$

Здесь $E_n = -I_{nl}$ — энергия n -го уровня серии Ридберга, описываемая водородоподобным выражением (2.7) с эффективным главным квантовым числом $n^* = n - \mu_l$, где μ_l — квантовый дефект серии, слабо зависящий от n . Определяя для больших n производную

$$\frac{dE_n}{dn} \approx \frac{dE_n}{dn^*} = \frac{(Z^*)^2}{(n^*)^3} = \frac{|2E_n|^{3/2}}{Z^*}, \quad (41)$$

находим:

$$\left. \frac{df}{d\varepsilon} \right|_{\varepsilon=0} = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{f_n Z^*}{|2E_n|^{3/2}}. \quad (42)$$

Это позволяет получить асимптотическое соотношение между интегралами дипольного и в общем случае — мультипольного перехода

$$\lim_{n' \rightarrow \infty} \left(\frac{Z^*}{|2E_{n'}|^{3/2}} \right)^{1/2} \langle nl | r^t | n' l' \rangle = \langle nl | r^t | \varepsilon = 0 l' \rangle. \quad (43)^*$$

В дипольном приближении электрон из оболочки с орбитальным квантовым числом l может возбуждаться в состояния с $l' = l \pm 1$. Канал $l \rightarrow l+1$, как правило, является доминирующим [26, 190]. Эта закономерность может быть объяснена, исходя из классической модели: находящийся на круговой орбите электрон, поглощая энергию, должен увеличить свой орбитальный момент. Результат частично справедлив и для эллиптической орбиты [26].

Согласно водородоподобной модели, в которой сечение фотопоглощения имеет алгебраическое выражение [10], поглощение рентгеновских лучей внутренней подоболочкой скачкообразно возрастает при энергии лучей, равной энергии связи электрона, достигает здесь максимума, а с увеличением частоты убывает по степенному закону $\sigma \sim \omega^{-n}$, где n имеет порядок 4. Асимптотическое поведение сечения при больших энергиях фотона ($I_{nl} \ll \hbar\omega \ll mc^2$) описывается соотношением

$$\sigma_{nl}^{ion} \sim \omega^{-1-7/2}. \quad (44)$$

Со стороны малых энергий к максимуму спектра фотоионизации из внутренней подоболочки обычно примыкает небольшое число ридберговских линий фотовозбуждения; остальные линии серии сливаются с максимумом фотоионизации, образуя край фотопоглощения. При увеличении энергии рентгеновских лучей становится возможным поглощение электронами более глубоких подоболочек и в спектре появляются новые пилообразные максимумы. Поглощение нейтрального атома приближенно описывается полуэмпирической формулой [1]

$$\sigma^{ph} \approx CZ^4 \omega^{-3}. \quad (45)$$

Постоянная C увеличивается скачкообразно у каждого порога ионизации.

При большой энергии фотоэлектрона из-за осцилляций его волновой функции основной вклад в сечение вносит область вблизи ядра, где кулоновская модель является достаточно реалистичной.

Она с учетом экранировки успешно используется при расчете σ_{nl}^{ion} для энергий фотона, превышающих примерно 10 кэВ [26]. При меньших энергиях следует применять нерелятивистское или релятивистское (в зависимости от того, какая оболочка ионизируется) одноконфигурационное приближение. Вблизи порога, в области энергий фотоэлектрона меньше $Z^{2/3}\text{Ry}$ [27], и это приближение оказывается недостаточным — здесь важную роль начинают играть корреляционные эффекты, а также взаимодействие не только дискретных состояний иона или атома, но и различных каналов фотоионизации [27, 28, 190].

Традиционный вид спектра фотопоглощения вблизи края поглощения может существенно искажаться эффектами потенциального барьера и коллапсом волновой функции дискретного или непрерывного спектра. Как указывалось в разд. 3.3, эффективный потенциал электрона с орбитальным моментом $l \geq 2$ обычно имеет вид двух потенциальных ям, разделенных потенциальным барьером. Если электрон в возбужденных состояниях $n'l+1$ серии Ридберга $nl^{4l+1}n'l+1$ является неколлапсировавшим — его волновая функция локализована в области внешней потенциальной ямы далеко от атомного остова, то перекрывание волновых функций $P_{nl}(r)$ и $P_{n'l+1}(r)$ является слабым. Это приводит к исчезновению серии Ридберга в спектре фотопоглощения из d - или f -оболочки (из p -оболочки возможно возбуждение «через барьер» вследствие меньшего барьера для d -электрона [26]).

Существование потенциального барьера приводит также к подавлению поглощения за порогом фотоионизации. Функция $P_{\varepsilon l+1}(r)$ при малых значениях ε почти не проникает через барьер и слабо перекрывается с $P_{nl}(r)$. Если во внутренней яме существует квазидискретный уровень с положительной энергией ε_r , то при $\varepsilon \rightarrow \varepsilon_r$ происходит скачкообразное проникновение волновой функции фотоэлектрона в область атомного остова, что приводит к появлению так называемого резонанса формы в спектре поглощения [147]. Он представляет собой как бы сдвинутый край поглощения. За ним возможно образование куперовского минимума вследствие изменения знака интеграла перехода при увеличении ε [26, 190] (разд. 1.8).

При коллапсе волновой функции $P_{n'l+1}(r)$ интеграл дипольного перехода $\langle nl|r|n'l+1 \rangle$ возрастает на несколько порядков. В результате этого возможно существенное перераспределение интенсивности в спектре поглощения рентгеновских лучей между ионизацией и возбуждением в пользу последнего процесса. При $n=n'$ сильное перекрывание коллапсировавшей волновой функции $P_{n'l+1}(r)$ с $P_{nl}(r)$ приводит к появлению в переходных элементах так называемых гигантских максимумов фотовозбуждения, соответствующих переходам $nl^{4l+2}n(l+1)^N \rightarrow nl^{4l+1}n(l+1)^{N+1}$ ($l=p, d$) [29, 147]. В случае частичного коллапса волновой функции возможно появление в спектре интенсивных линий серии Ридберга [194, 151].

В конфигурациях с двумя открытыми оболочками $n_1 l_1^{N_1} n_2 l_2^{N_2}$, частным случаем которых являются конечные конфигурации атома при фотопоглощении, важную роль играет электростатическое обменное взаимодействие, а если обе оболочки принадлежат к одному внешнему слою ($n_1=n_2$), то оно определяет основные черты энергетического спектра.

Суммируя матричные элементы оператора мультипольного перехода методом вторичного квантования, можно показать, что

коэффициент $g_k (k \neq 0)$ при обменном интеграле выражается через субматричные элементы оператора перехода [195]:

$$g_k(I_1^{N_1} I_2^{N_2} \gamma \gamma' J) = \\ = \left\{ [J]^{-1} \langle n_1 l_1 | e r^k | n_2 l_2 \rangle^{-2} \sum_{\gamma'' J''} \langle I_1^{N_1} I_2^{N_2} \gamma J \| O^{(k)} \| I_1^{N_1+1} I_2^{N_2-1} \gamma'' J'' \rangle \times \right. \\ \left. \times \langle I_1^{N_1} I_2^{N_2} \gamma' J \| O^{(k)} \| I_1^{N_1+1} I_2^{N_2-1} \gamma'' J'' \rangle - \delta(\gamma, \gamma') \frac{N_2}{2l_2+1} \langle l_1 \| C^{(k)} \| l_2 \rangle^2 \right\}. \quad (46)$$

Для диагонального кулоновского матричного элемента первый член является положительным, а второй — отрицательным. Таким образом, термам конфигурации $I_1^{N_1} I_2^{N_2}$, связанным с термами конфигурации $I_1^{N_1+1} I_2^{N_2-1}$ матричным элементом оператора $O^{(1)} \equiv D^{(1)}$, соответствует большее значение основного обменного коэффициента g_1 , поэтому они имеют более высокую энергию. Например, для конфигурации $I_1^{4l_1+1} l_2$

$$g_k(I_1^{4l_1+1} l_2 LS) = [l_2]^{-1} \langle l_1 \| C^{(k)} \| l_2 \rangle^2 \left[\frac{4l_2+2}{2k+1} \delta(S, 0) \delta(L, k) - 1 \right]. \quad (47)$$

Большой положительный обменный член для термина 1P конфигурации $l^{4l+1}(l+1)$ (на уровень $J=1$ которого в дипольном приближении в основном происходят переходы при фотопоглощении заполненной оболочки в случае LS -связи) приводит к существенному возрастанию эффективного потенциального барьера для $(l+1)$ -электрона в этом многоэлектронном состоянии и «задерживает» его коллапс по сравнению с нижними состояниями 3P_1 и 3D_1 . Вследствие этого при расчете спектра фотопоглощения из субвалентной оболочки с $l > 0$, особенно вблизи критического значения Z , при котором происходит коллапс возбужденного электрона, необходимо использовать волновые функции ХФ-т, так как метод ХФ-ср может дать даже качественно неправильные результаты.

Подобное разделение термов обменным электростатическим взаимодействием на верхнюю и нижнюю группы имеет место и в других конфигурациях типа $n l^{4l+1} n(l+1)^N$ при $N < 2l+1$. Согласно (46), фотовозбуждение из нормальной конфигурации в основном происходит на верхнюю группу термов (на нижнюю группу лишь в результате смешивания этих термов с верхними).

При температурах газа $T \lesssim 5 \cdot 10^2$ К фотопоглощение практически происходит только из состояний основного терма, а атомами большинства элементов — только из низшего уровня их нормальной конфигурации. В случае одной открытой оболочки квантовые числа низшего уровня $\tilde{\gamma} \tilde{L} \tilde{S}$ определяются правилом Хунда и выражаются числом электронов в оболочке и ее орбитальным квантовым числом [196]:

$$\tilde{L} = \frac{1}{2} \mathcal{N} (2l+1 - \mathcal{N}), \quad \tilde{S} = \mathcal{N}/2, \quad \tilde{\nu} = \mathcal{N}, \quad (48)$$

$$\begin{aligned} \tilde{J} &= \begin{cases} N(2l-N)/2 & \text{для } N < 2l+1, \\ (4l+2-N)(N-2l)/2 & \text{для } N \geq 2l+1, \end{cases} \\ \mathcal{K} &= \begin{cases} N & \text{для } N < 2l+1, \\ 4l+2-N & \text{для } N \geq 2l+1. \end{cases} \end{aligned} \quad (49)$$

Несколько более сложные выражения имеют квантовые числа $\bar{U}$ и $\bar{W}$ для оболочки f^N . Эти соотношения позволяют получить простые алгебраические выражения для электростатической энергии основного терма и спин-орбитальной энергии основного уровня в виде многочленов от N при данном l [196] (вследствие удаленности основного терма от остальных для его уровней имеет место почти чистая LS -связь). Средняя энергия и дисперсия спектра фотовозбуждения тоже выражаются через матричные элементы относительно волновых функций основного уровня, соответствующие формулы для переходов $l_1^{4l_1+2} l_2^{N_2} \rightarrow l_1^{4l_1+1} l_2^{N_2+1}$ приведены в [197, 198].

5.3. Уточненные методы описания спектра фотопоглощения

Только уточненные методы, учитывающие корреляции как между атомными электронами, так и между ними и фотоэлектроном, могут дать полное, хорошо согласующееся с экспериментом описание спектра фотопоглощения, объяснить его особенности, обусловленные ионизацией с одновременным возбуждением, двукратной ионизацией, существованием автоионизационных уровней и т. д. Особенно важны корреляционные эффекты в области за порогом ионизации примерно до 50 эВ. Здесь для атомов с зарядом ядра, близким к его критическому значению, при котором происходит коллапс возбужденного электрона, метод ХФ-ср (например, $4d$ -спектр Хе [26]) и даже методы, учитывающие некоторые типы корреляций, как ХФ-т и метод случайных фаз с обменом ($5p$ -спектр Ва [138]) могут дать не только количественно, но и качественно неверные результаты.

Корреляционные эффекты в начальном состоянии атома, а также в конечном состоянии иона (фотоионизация) или атома (возбуждение) могут быть учтены многоконфигурационным методом [199]. При этом большой вклад в сечение вносят поправочные конфигурации, которые связаны с нормальной или поправочными конфигурациями другого состояния значительными матричными элементами оператора перехода (хотя эти конфигурации могут быть второстепенными для уточнения энергии перехода).

При расчете автоионизационных резонансов в сечении фотопоглощения широко применяется (в полуэмпирическом, реже — в теоретическом варианте) метод, изложенный в разд. 2.4 и 5.1. Другим способом учета смешивания различных конечных состояний системы ион+электрон (различных каналов процесса фотопоглощения) является метод сильной связи, заимствованный из теории столкновений атомов с электронами (см. разд. 4.2). В слу-

чае фотоионизации волновая функция j -го состояния системы атом + фотоэлектрон представляется в виде разложения

$$\Psi_j(x_1, \dots, x_{N-1}x_N) = A \sum_i \Phi_i(x_1, \dots, x_{N-1}) \varphi_{ij}(x_N). \quad (50)$$

Здесь A — оператор антисимметризации; Φ_i — волновая функция иона в i -м состоянии, которая считается определенной отдельным расчетом; φ_{ij} — искомая волновая функция фотоэлектрона. Как и в случае рассеяния электрона атомом, функция φ_{ij} в сферически симметричном поле разделяется на стандартную спин-угловую часть и радиальную функцию F_{ij} , для определения которой исходя из вариационного принципа получаются уравнения сильной связи (4.20). Чтобы Ψ_j представляла сходящуюся сферическую волну в j -м канале плюс расходящиеся сферические волны во всех каналах, $F_{ij}(r)$ должна удовлетворять асимптотическое условие:

$$F_{ij}(r) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} k_i^{-1/2} (e^{-i\eta_i} \delta_{i,j} - S_{ij} e^{i\eta_i}), \quad (51)$$

где k_i — волновое число электрона в i -м канале; S_{ij} — элемент матрицы рассеяния; η_i — фаза, определенная по (4.16).

Сравнение (51) с (4.14) при учете соотношения между S - и K -матрицами (4.15) позволяет выразить Ψ_j через решения уравнений сильной связи Ψ'_β , имеющие асимптотику (4.14):

$$\Psi_j = i \sum_\beta (1 - iK)_{\beta j}^{-1} \Psi'_\beta. \quad (52)$$

Подстановка (52) в общую формулу для сечения фотоионизации в дипольном приближении дает [200, 201]:

$$\begin{aligned} \sigma^{ion}(\gamma \rightarrow j) &= \frac{4\pi^2 \alpha \hbar \omega}{e^2} \sum_{\beta\beta'} \langle \Psi'_\gamma | \hat{\epsilon}_{kp} \cdot \mathbf{D} | \Psi'_\beta \rangle \times \\ &\times (1 - iK)_{\beta j}^{-1} (1 + iK)_{j\beta'}^{-1} \langle \Psi'_{\beta'} | \hat{\epsilon}_{kp} \cdot \mathbf{D} | \Psi'_\gamma \rangle. \end{aligned} \quad (53)$$

Из многих уточненных методов расчета спектров фотопоглощения наибольшее распространение получили различные варианты теории возмущений [27, 28, 128, 129, 138]. Основное достоинство такого подхода — возможность учета корреляций в начальном и конечном состояниях системы при расчете амплитуды перехода, минуя расчет уточненных волновых функций. Другое достоинство — наглядность анализа различных корреляций на языке диаграмм и удобство проведения с ними различных действий. Вследствие топологической эквивалентности этих диаграмм диаграммам углового момента можно использовать более простые детерминантные волновые функции и лишь на конечном этапе переходить к функциям связанных моментов. С другой стороны, применение теории возмущений связано с рядом трудностей: стремительным возрастанием времени расчета при увеличении порядка членов, малой изученностью проблемы сходимости рядов и оценки важ-

ности различных диаграмм, сложностью обобщения теории для атомов с открытыми оболочками.

В разд. 2.3 были изложены основы стационарной теории возмущений и коротко обсуждено ее применение для расчета амплитуд радиационных переходов. При помощи волнового оператора Ω , преобразующего приближенную модельную волновую функцию в точную волновую функцию (2.50), можно построить эффективный оператор перехода O^{ef} (2.89), матричный элемент которого относительно модельных функций начального и конечного состояний атома равен матричному элементу оператора перехода O относительно точных волновых функций. Диаграммы оператора O^{ef} (и совпадающие с ними диаграммы амплитуды перехода) получаются путем соединения всевозможными способами диаграмм волновых операторов начального и конечного состояний Ω_1 и Ω_2 с диаграммой оператора O аналогично, как в случае эффективного оператора энергии (разд. 2.3).

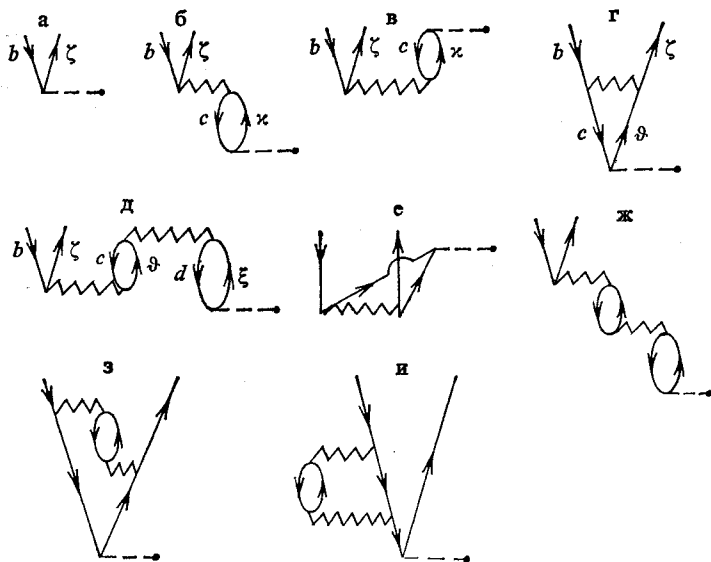


Рис. 15. Диаграммы ряда теории возмущений для амплитуды фотопоглощения

Некоторые диаграммы низшего порядка, вносящие вклад в амплитуду фотопоглощения заполненной оболочкой, изображены на рис. 15. Сплошная линия, направленная вверх, обозначает электрон в возбужденном состоянии, направленная вниз — вакансию в основном состоянии. Зигзагообразная линия изображает электростатическое взаимодействие, а штриховая с точкой — взаимодействие электрона с фотоном. Линии электростатического взаимодействия снизу от последней происходят от диаграмм для Ω_1 и изображают корреляции в начальном состоянии, а сверху от нее соответствуют корреляциям в конечном состоянии. Правила рас-

шифровки диаграмм, указанные в разд. 2.3, позволяют определять вклады отдельных диаграмм. Например, простейшая диаграмма *a* изображает матричный элемент оператора перехода $\langle \xi | d^{(1)} | b \rangle$, а вклады диаграмм *b* и *в* равны:

$$(б) \sum_{сх} \frac{\langle \zeta c | h_{12}^e | b x \rangle \langle x | d^{(1)} | c \rangle}{\varepsilon_c - \varepsilon_x + \hbar \omega + i\eta}, \quad (54)$$

$$(в) \sum_{схb\zeta} \frac{\langle c | d^{(1)} | x \rangle \langle \zeta x | h_{12}^e | bc \rangle}{\varepsilon_b + \varepsilon_c - \varepsilon_\zeta - \varepsilon_x}. \quad (55)$$

Знаменатель в (54) может обратиться в нуль, поэтому к нему добавлена малая мнимая величина $i\eta$.

Диаграмма *б* интерпретируется таким образом: фотон создает вакансию в состоянии *с* и электрон в возбужденном состоянии *х*, который взаимодействует с другим электроном и передает ему энергию возбуждения, в результате чего образуется вакансия в состоянии *б* и фотоэлектрон ζ . Если состояния *б* и *с* принадлежат одной и той же оболочке, то корреляции, описываемые диаграммой *б*, называются внутриканальными (они учитываются в методе ХФ-т), а если они принадлежат разным оболочкам, то имеем межканальные корреляции. Интерпретация диаграммы *в* была дана в разд. 2.3, она описывает двойные виртуальные возбуждения в начальном состоянии.

Как следует из результатов расчета сечений фотоионизации (большинство из которых выполнено для атомов инертных газов), эти три типа частично-вакантных корреляций часто оказываются наиболее важными для описания рассматриваемого процесса [190]. Целесообразно основные корреляции принимать во внимание и в более высоких порядках. Это характерно приближению случайных фаз с обменом (ПСФО), которое учитывает возбуждения типа «электрон—вакансия», изображенные на диаграммах *б*, *в*, *г*, *е*, до бесконечного порядка.

Сумма бесконечного ряда диаграмм ПСФО представляет собой матричный элемент эффективного оператора перехода в этом

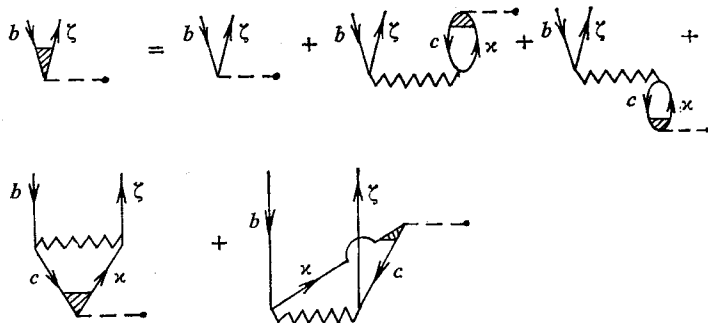


Рис. 16. Ряд диаграмм, описывающих фотопоглощение в приближении случайных фаз с обменом и суммарная диаграмма (в левой стороне равенства)

приближении — обозначим его $d(\omega)$. Он учитывает всевозможные возбуждения данного типа и изображается простейшей диаграммой с заштрихованной вершиной (первая на рис. 16). С другой стороны, этот бесконечный ряд диаграмм можно разделить на простейшую диаграмму a и несколько бесконечных рядов, каждый из которых записывается в виде диаграммы, содержащей как составную часть фрагмент с эффективным оператором (рис. 16). Записывая вклады всех диаграмм для правой и левой сторон равенства, получаем интегральное уравнение для определения матричного элемента оператора $d(\omega)$:

$$\begin{aligned} \langle \zeta | d(\omega) | b \rangle = & \langle \zeta | d^{(1)} | b \rangle + \\ & + \sum_{\kappa c} \left\{ \frac{\langle c | d(\omega) | \kappa \rangle [\langle \zeta \kappa | h_{12}^e | bc \rangle - \langle \kappa \zeta | h_{12}^e | bc \rangle]}{\varepsilon_c - \varepsilon_\kappa - \hbar\omega + i\eta} + \right. \\ & \left. + \frac{[\langle \zeta c | h_{12}^e | b\kappa \rangle - \langle c \zeta | h_{12}^e | b\kappa \rangle] \langle \kappa | d(\omega) | c \rangle}{\varepsilon_c - \varepsilon_\kappa + \hbar\omega + i\eta} \right\}. \end{aligned} \quad (56)$$

В обозначениях матричных элементов указаны лишь электроны или вакансии, участвующие в переходе или возбуждениях. Сумма по виртуальным состояниям κ содержит и интегрирование по непрерывному спектру; практически оно заменяется суммой по конечному числу состояний континуума [129].

ПСФО не учитывает эффектов релаксации (диаграммы 3, и на рис. 15 и др.) — они могут быть включены в ПСФО приближенно, если использовать экспериментальные значения энергий связи электронов и одноэлектронные волновые функции конечного состояния, вычисленные в поле иона [202]. Все же такой метод оказывается недостаточным при сильных корреляционных эффектах, не учитываемых в уравнениях ПСФО, например, в случае взаимодействия вакантного состояния с конфигурациями типа (3.40), (3.41); вклад соответствующих диаграмм следует определять отдельно [203].

Отметим, что в приближении случайных фаз сечения фотоионизации не различаются в формах длины и скорости [28].

ПСФО в основном применялось для расчета спектров фотопоглощения атомов с заполненными оболочками (а также с полузаполненными оболочками, которые можно рассматривать как заполненные подоболочки со спинами электронов, направленными в одну сторону [204]). В работах [124, 125] уравнения ПСФО обобщались для атомов с открытыми оболочками. Разработан также релятивистский вариант ПСФО [205].

Теория возмущений представляет собой последовательный метод расчета сечений многочастичных процессов, в том числе двух-электронной фотоионизации или ионизации с возбуждением другого электрона. На рис. 17 представлены диаграммы низшего порядка, вносящие вклад в амплитуду такого процесса, из них a и b описывают корреляции в начальном состоянии, а v и g — в конечном состоянии.

Избыток энергии, переданной квантом рентгеновских лучей атому, может различным образом распределяться между обоими фотоэлектронами, поэтому полное сечение двухэлектронной фотоионизации содержит дополнительный интеграл по энергии одного из электронов.

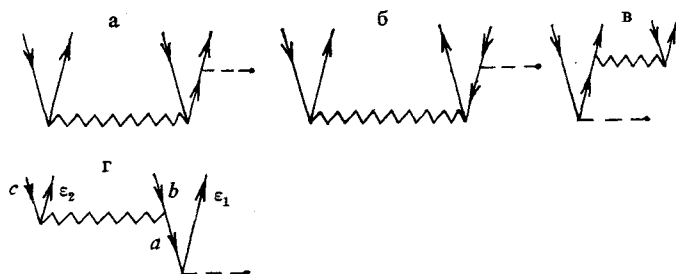


Рис. 17. Диаграммы низшего порядка в случае двойной фотоионизации

Коротко охарактеризуем также метод расчета спектра поглощения рентгеновских лучей, основанный на использовании ряда возмущений Бриллюэна—Вигнера, и соотношения между сечением фотопоглощения и поляризуемостью атома [138, 139] (будем рассматривать атом с заполненными оболочками).

Динамическая поляризуемость атома при воздействии на него электромагнитным излучением с частотой ω определяется как отношение дипольного момента атома, индуцированного полем, к напряженности электрического поля и выражается в виде бесконечной суммы:

$$\alpha_{\gamma J}(\omega) = \frac{e^2}{m} \sum_{\gamma' J'} \frac{f(\gamma J, \gamma' J')}{\omega_{\gamma' J', \gamma J}^2 - \omega^2}, \quad (57)$$

где $f(\gamma J, \gamma' J')$ — сила осциллятора; $\hbar \omega_{\gamma' J', \gamma J}$ равно энергии возбуждения в состояние дискретного или непрерывного спектра $\gamma' J'$. В одноэлектронном приближении

$$\alpha(\omega) = \frac{e^2}{m} \sum_a \sum_v \frac{f_{va}}{\omega_{va}^2 - \omega^2}, \quad (58)$$

где a — основное, v — возбужденные состояния электрона; $\hbar \omega_{va} = \epsilon_v - \epsilon_a$.

Перепишем (58) в другой эквивалентной форме:

$$\alpha(\omega) = \frac{1}{\hbar} \sum_a \sum_v |\langle v | d^{(1)} | a \rangle|^2 \left[\frac{1}{\omega_{va} + \omega} + \frac{1}{\omega_{va} - \omega} \right]. \quad (59)$$

Основной вклад в поляризуемость вносит второе слагаемое вблизи $\omega_{va} = \omega$, поэтому оставим лишь это слагаемое и добавим к его знаменателю малую мнимую величину $i\eta$. Определяя при помощи формулы (2.84) предел при $\eta \rightarrow 0$ и учитывая, что квадрат модуля матричного элемента оператора перехода, просуммирован-

ный по всем начальным и конечным состояниям, равен с точностью до постоянной полному сечению фотопоглощения, находим соотношение (оптическая теорема)

$$\sigma^{ph}(\omega) = 4\pi \frac{\omega}{c} \operatorname{Im} \alpha(\omega). \quad (60)$$

Корреляции между электронами при фотопоглощении можно учитывать, представляя образующуюся вакансию как квазичастицу, энергия которой отличается от энергии «замороженной» вакансии на величину собственной энергии вакансии Σ_a (разд. 3.1). Заменяя в выражении для поляризуемости (59) ϵ_a на $\epsilon_a + \Sigma_a$, а также используя соотношение $\hbar\omega = -E + \epsilon_v$, где $-E$ — энергия состояния с вакансией относительно энергии основного состояния, находим:

$$\alpha(\omega) = \sum_a \sum_v \frac{|\langle v | d^{(1)} | a \rangle|^2}{E - \epsilon_a - \Sigma_a(E)}. \quad (61)$$

Далее, определяя мнимую часть $\alpha(\omega)$, подставляя ее в (60) и вводя спектральную функцию (3.14), получаем следующее выражение для сечения фотопоглощения:

$$\sigma_a^{ph}(\omega) = \frac{4\pi^2 \omega}{c} \int |\langle \epsilon | d^{(1)} | a \rangle|^2 A_a(\hbar\omega - \epsilon) d\epsilon. \quad (62)$$

Суммирование по возбужденным состояниям дискретного и непрерывного спектров v здесь заменено интегрированием по энергии фотоэлектрона ϵ (фотовозбуждение в автоионизационное состояние можно рассматривать как фотоионизацию в окрестности резонанса).

Спектральная функция определяет форму спектра фотопоглощения, содержащего автоионизационные резонансы. Их положения соответствуют максимумам спектральной функции (3.14), имеющим место при энергиях E_v , удовлетворяющих уравнение Дайсона

$$E - \epsilon_a - \operatorname{Re} \Sigma_a(E) = 0. \quad (63)$$

Оно решается путем расчета функции $\operatorname{Re} \Sigma_a(E)$ и определения точек ее пересечения с прямой $E - \epsilon_a$ [139].

Если фотоионизация происходит у порога ионизации внутренней оболочки, то время вылета из атома медленного фотоэлектрона t_e может оказаться больше сравнительно короткого времени жизни вакансии τ_v , т. е. возбужденное состояние распадется раньше, чем фотоэлектрон покинет атом. Описание фотопоглощения с учетом его связи с процессом распада (динамической релаксации атома) представляет собой достаточно сложную проблему. В [206] рассмотрен асимптотический случай $t_e \gg \tau_v$. При выполнении этого условия можно считать, что фотоэлектрон движется в поле иона, уже не содержащего первичной вакансии. Вероятность образования иона в состоянии γ при заполнении вакан-

сии равно отношению парциальной ширины Γ_γ , соответствующей переходу в это состояние, к полной ширине уровня с вакансией (Γ). Таким образом, получается следующая простая формула для полного сечения фотопоглощения:

$$\sigma^{ph} = \sum_{\gamma} \frac{\Gamma_{\gamma}}{\Gamma} \sigma_{\gamma}^{ph}, \quad (64)$$

где σ_{γ}^{ph} — парциальное сечение фотопоглощения с образованием при распаде вакансии иона в состоянии γ (оно выражается через одноэлектронный матричный элемент оператора перехода, в котором волновая функция фотоэлектрона рассчитывается в поле перестроенного иона [206]).

6. ФОТОЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ

Спектры поглощения рентгеновских лучей газами и парами дают информацию о полном сечении фотоионизации и фотовозбуждения свободного атома или молекулы. Регистрация фотоэлектронов дает дополнительные сведения о взаимодействии атомов с фотонами: позволяет определять парциальные сечения, соответствующие удалению электронов из отдельных оболочек, измерять энергии связи электронов в атоме, изучать геометрию и динамику процесса. Рентгеноэлектронная спектроскопия является одним из основных методов изучения структуры электронных оболочек атома, в том числе — корреляционных эффектов в них. Широкое ее применение для исследования свободных атомов стало возможным при использовании синхротронного излучения как источника рентгеновских лучей.

Фотоэлектронный спектр генерируется путем воздействия на атомы пучком монохроматических рентгеновских или ультрафиолетовых лучей. Поскольку для теоретического описания обоих типов спектров применяются одни и те же методы, то в дальнейшем будем употреблять общий термин — фотоэлектронные спектры.

В разд. 6.1 рассматривается угловое распределение фотоэлектронов и его описание методом передачи углового момента. В разд. 6.2 излагаются одноконфигурационные и корреляционные методы расчета интегрального фотоэлектронного спектра, а также обсуждается роль корреляционных эффектов. Последний раздел посвящен энергиям связи электронов в атомах и ионах.

6.1. Угловое распределение фотоэлектронов

Сечение фотопоглощения имеет максимум вблизи порога, поэтому для получения фотоэлектронных спектров удобно использовать излучение с энергией, ненамного превышающей энергию связи электронов изучаемых оболочек в атоме. Это позволяет для

описания углового распределения фотоэлектронов, вылетающих из внешних и промежуточных оболочек, применять нерелятивистское дипольное приближение.

При воздействии на хаотически ориентированные атомы газа пучком монохроматических лучей дифференциальное сечение фотоионизации атома с вылетом фотоэлектрона в пространственный угол Ω , $\Omega + d\Omega$ получается усреднением сечения (5.17) по проекциям полного момента начального состояния M и суммированием по проекциям полного момента конечного состояния M' и спина электрона μ . В дипольном приближении имеем [190, 207]:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{4\pi^2 m q \omega}{c \hbar^2} [J]^{-1} \sum_{MM' \mu} |\langle \gamma' J' M' q \mu | \hat{\epsilon}_{kr} \cdot \mathbf{D} | \gamma J M \rangle|^2. \quad (1)$$

В этом разделе будут рассматриваться только сечения фотоионизации, поэтому индекс «ion» у σ будем опускать; J' — полный момент иона.

Фотоэлектрон описывается волновой функцией $\psi_{q\mu}^-$ (4.40), которая вдали от атома представляет собой суперпозицию плоской и сходящейся сферической волн. Если в (1) подставить выражение для ψ^- , пересвязать моменты иона и фотоэлектрона в общий момент и применить к амплитуде перехода теорему Вигнера—Эккарта, то можно провести суммирование по проекциям. При этом для рассматриваемого случая хаотически ориентированных атомов в разложении произведения сферических функций

$$Y_{lm}(\hat{q}) Y_{l'm'}^*(\hat{q}) = (-1)^m \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \sum_{\nu p} [l, l', \nu]^{1/2} \times \\ \times \begin{pmatrix} l & l' & \nu \\ -m & m' & p \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l & l' & \nu \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} Y_{\nu p}(\hat{q}) \quad (2)$$

сохраняются лишь члены с $p=0$ и $m'=m$, а ν в дипольном приближении ограничено значениями 0 и 2 [208]. Функция $Y_{\nu 0}(\hat{q})$ с точностью до постоянной равна полиному Лежандра степени ν

$$Y_{\nu 0}(\theta, \varphi) = \left[\frac{2\nu+1}{4\pi} \right]^{1/2} P_{\nu}(\cos \theta) \quad (3)$$

и, таким образом, зависит только от полярного угла θ . Входящие в (1) полиномы Лежандра нулевой и второй степени равны:

$$P_0(\cos \theta) = 1, \quad P_2(\cos \theta) = \frac{3}{2} \cos^2 \theta - \frac{1}{2}. \quad (4)$$

При изучении углового распределения фотоэлектронов чаще всего используются линейно-поляризованные лучи, которые дают максимальную анизотропию фотоэлектронов. Тогда ось z удобно совместить с вектором поляризации. Дифференциальное сечение вылета фотоэлектрона из оболочки nl выражается через полное сечение фотоионизации σ_{nl} и параметр анизотропии β_{nl} [208, 190]:

$$\frac{d\sigma_{nl}}{d\Omega} = \frac{\sigma_{nl}}{4\pi} [1 + \beta_{nl} P_2(\cos \theta)]. \quad (5)$$

Здесь θ — угол между вектором поляризации и направлением вылета фотоэлектрона. Параметр β в общем случае выражается через суммы произведений субматричных элементов оператора перехода, $3nj$ -коэффициентов и фазовых множителей [208]. В случае фотоионизации из заполненной оболочки β имеет вид:

$$\beta_{nl} = \{ l(l-1) \langle nl|r|\varepsilon l-1 \rangle^2 + (l+1)(l+2) \langle nl|r|\varepsilon l+1 \rangle^2 - \\ - 6l(l+1) \langle nl|r|\varepsilon l+1 \rangle \langle nl|r|\varepsilon l-1 \rangle \cos [\vartheta_{l+1}(\varepsilon) - \vartheta_{l-1}(\varepsilon)] \} \times \\ \times (2l+1)^{-1} [l \langle nl|r|\varepsilon l-1 \rangle^2 + (l+1) \langle nl|r|\varepsilon l+1 \rangle^2]^{-1}. \quad (6)$$

Из условия положительности сечения следует, что параметр β может принимать значения лишь в интервале $-1 \leq \beta \leq 2$ [208, 207]. Значение $\beta=0$ соответствует изотропному распределению фотоэлектронов, $\beta=2$ — распределению $\cos^2\theta$ с максимумом вдоль вектора поляризации, а $\beta=-1$ — зависимости $\sin^2\theta$ с максимумом в направлении, перпендикулярном вектору поляризации. Полином $P_2(\cos\theta)$ исчезает для угла $54^\circ 44'$, который называется магическим. Вылетающий под этим углом поток фотоэлектронов не зависит от параметра β , и такое измерение позволяет определить значение полного сечения.

Для изучения закономерностей углового распределения фотоэлектронов, а также для полуэмпирического определения параметра β и сечения σ разработан метод передачи углового момента [209, 210].

Угловой момент, переданный атому в процессе фотоионизации, равен разности полных моментов конечного иона J' и атома в начальном состоянии J . Если к $J' - J$ добавить не измеряемый в эксперименте спин фотоэлектрона s , то получается величина, называемая переданным импульсом j_t :

$$j_t = K - J, \quad K = J' + s. \quad (7)$$

Из закона сохранения полного момента следует

$$j_t = j_\omega - l', \quad (8)$$

где j_ω — момент поглощаемого фотона (в дипольном приближении его квантовое число равно единице), l' — орбитальный момент фотоэлектрона.

Основное удобство введения j_t состоит в том, что дифференциальное сечение и параметр β можно разделить на вклады с различными значениями j_t , каждому из которых соответствует характерное угловое распределение [209, 210]:

$$\frac{d\sigma_{nl}}{d\Omega} = \sum_{j_t, K} \frac{d\sigma_{nl}(j_t)}{d\Omega}, \quad (9)$$

$$\frac{d\sigma_{nl}(j_t)}{d\Omega} = \frac{\sigma_{nl}(j_t)}{4\pi} [1 + \beta_{nl}(j_t) P_2(\cos\theta)], \quad (10)$$

$$\sigma_{nl} = \sum_{j_t, K} \sigma_{nl}(j_t), \quad \beta_{nl} = \frac{1}{\sigma_{nl}} \sum_{j_t, K} \sigma_{nl}(j_t) \beta_{nl}(j_t). \quad (11)$$

В обозначениях $\sigma_{nl}(j_t)$ и $\beta_{nl}(j_t)$ ради краткости опущена зависимость от других квантовых чисел, в том числе от K .

Значение j_t называется четно-неблагоприятным, если $PP' = -(-1)^{j_t}$ (P — четность атома, а P' — иона), тогда l' принимает только одно значение, равное j_t , а σ и β равны [210]:

$$\beta_{nl}(j_t) = -1, \quad (12)$$

$$\sigma_{nl}(j_t) = \frac{4}{3} \frac{\pi^2 \alpha}{e^2} \hbar \omega \frac{2j_t + 1}{2J + 1} |D_0(j_t)|^2. \quad (13)$$

$D(j_t)$ представляет сумму субматричных элементов оператора дипольного перехода с некоторым весом:

$$D(j_t) = \sum_{J''} (-1)^{J-J''-1} [J'']^{1/2} \begin{Bmatrix} K & l' & J'' \\ 1 & J & j_t \end{Bmatrix} \times \\ \times \langle \Upsilon' J' s(K) \varepsilon l' J'' \| D^{(1)} \| \Upsilon J \rangle. \quad (14)$$

Индекс 0 при $D(j_t)$ в (13) означает, что используется значение $l' = j_t$.

Для четно-благоприятного случая, когда $PP' = (-1)^{j_t}$, парциальные вклады в β и σ имеют более сложные выражения [210]:

$$\beta_{nl}(j_t) = \{ (j_t + 2) |D_+(j_t)|^2 + (j_t - 1) |D_-(j_t)|^2 - 6[j_t(j_t + 1)]^{1/2} \times \\ \times \text{Re}[D_+(j_t) D_-^*(j_t)] \} (2j_t + 1)^{-1} [|D_+(j_t)|^2 + |D_-(j_t)|^2]^{-1}, \quad (15)$$

$$\sigma_{nl}(j_t) = \frac{4}{3} \frac{\pi^2 \alpha}{e^2} \hbar \omega \frac{2j_t + 1}{2J + 1} [|D_+(j_t)|^2 + |D_-(j_t)|^2]. \quad (16)$$

Индексы « $\pm$ » у $D(j_t)$ указывают, что матричный элемент рассчитывается с орбитальным квантовым числом момента фотоэлектрона $l' = j_t \pm 1$.

Не зависящие от проекций величины $D(j_t)$ могут не только определяться теоретически, но и рассматриваться как полуэмпирические параметры.

Угловое распределение фотоэлектронов в случае неполяризованных [211], частично поляризованных [212] и эллиптически поляризованных [213] рентгеновских лучей выражается через один и тот же параметр β . Например, при воздействии на атом неполяризованными фотонами дифференциальное сечение принимает вид:

$$\frac{d\sigma_{nl}}{d\Omega} = \frac{\sigma_{nl}}{4\pi} \left[1 - \frac{\beta_{nl}}{2} P_2(\cos \theta') \right]. \quad (17)$$

Ось z на этот раз совмещается с направлением пучка лучей.

Выражения для дифференциального сечения в дипольном приближении (5) и (17) сохраняют тот же вид и при учете корреляционных эффектов в атоме, а также в релятивистском приближении [28, 214]. В случае фотоионизации заполненной оболочки выражение для β через матричные элементы эффективного дипольного оператора приведено в [28].

При увеличении энергии рентгеновских лучей дипольное приближение для углового распределения электронов (раньше, чем для полного сечения) становится недостаточным. Уже при энергии $\hbar\omega \approx 2$ кэВ существенную поправку в $d\sigma/d\Omega$ может дать квадрупольный член, при учете которого в формулах (5) и (17), кроме P_2 , появляются также полиномы Лежандра P_1 и P_3 [54].

Если энергия рентгеновских лучей значительно больше энергии связи электронов в рассматриваемой оболочке, то для волновой функции фотоэлектрона можно использовать плоскую волну. Аппроксимируя функцию связанного электрона водородоподобной функцией, в борновском приближении можно проинтегрировать в квадратурах матричный элемент общего оператора перехода, не разложенного по мультиполям. Например, при воздействии неполяризованными фотонами ($I_K \ll \hbar\omega \ll mc^2$) дифференциальное сечение фотоионизации из K -оболочки принимает вид [10]:

$$\frac{d\sigma_K}{d\Omega} = 2^{5/2} Z^5 \alpha^8 a_0^2 \left(\frac{\epsilon}{mc^2} \right)^{-7/2} \frac{\sin^2 \theta}{\left(1 - \frac{v}{c} \cos \theta \right)^4}, \quad (18)$$

где θ — угол между направлением пучка, совмещенным с осью z , и волновым вектором фотоэлектрона; v — его скорость; ϵ — кинетическая энергия фотоэлектрона.

Согласно (18), при $v \ll c$ фотоэлектроны вылетают в основном перпендикулярно к первичному пучку фотонов, а вероятность их вылета вперед или назад ($\theta = 0, \pi$) равна нулю. По мере увеличения скорости фотоэлектронов преимущественное направление их движения приближается к направлению пучка рентгеновских лучей.

Измерение полного сечения фотоионизации и параметра β , наиболее часто используемых характеристик процесса фотоионизации, еще не составляет полного эксперимента, позволяющего определить все матричные элементы оператора перехода и фазовые сдвиги волновой функции фотоэлектрона. В случае атома с заполненными оболочками фотоионизация в дипольном приближении описывается тремя матричными элементами (возможны три набора моментов в конечном состоянии $nlj^{-1}\epsilon l' j' J = 1$ с данным ϵ) и двумя волновыми функциями $P_{\epsilon l \pm 1}(r)$, таким образом, для полного описания процесса фотоионизации необходимо измерение пяти величин [215—217]. Дополнительная информация может быть получена путем измерения степени спиновой поляризации фотоэлектронов:

$$P = \frac{I_{1/2} - I_{-1/2}}{I_{1/2} + I_{-1/2}} = \frac{W_{1/2} - W_{-1/2}}{W_{1/2} + W_{-1/2}}, \quad (19)$$

где I_μ — интенсивность потока фотоэлектронов с проекцией спина μ , вылетающих под некоторым углом; W_μ — вероятность вылета такого электрона из атома.

При поглощении атомом неполяризованных рентгеновских лучей степень поляризации приобретает выражение

$$P_{nl}(\theta) = \frac{2\xi_{nl} \sin \theta \cos \theta}{1 - \frac{\beta_{nl}}{2} P_n(\cos \theta)}. \quad (20)$$

Здесь θ — угол вылета фотоэлектрона относительно направления пучка лучей; β_{nl} — параметр анизотропии углового распределения фотоэлектронов; ξ_{nl} — параметр, выражающийся, как и β_{nl} , через матричные элементы оператора перехода и фазы рассеяния. Проекция спина электрона определяется относительно направления, перпендикулярного плоскости реакции.

Использование циркулярно поляризованных лучей позволяет ввести еще две величины, необходимые для полного эксперимента, — полную спиновую поляризацию фотоэлектронов и параметр ее углового распределения при взаимодействии атома с такими лучами [215, 216].

6.2. Распределение фотоэлектронов по энергиям. Роль корреляционных эффектов

Регистрация фотоэлектронов, вылетающих в некотором направлении из атомов при их фотоионизации, позволяет получить два основных типа спектров: 1) распределение фотоэлектронов по энергиям при воздействии на атомы монохроматическим пучком рентгеновских или ультрафиолетовых лучей с фиксированной энергией; 2) распределение интенсивности фотоэлектронов при ионизации данной оболочки как функцию от энергии фотонов. Спектр второго типа, измеренный по двум разным углам, позволяет определить параметр β как функцию от ω , а измеренный под магическим углом — представляет спектр фотопоглощения. Фотоэлектронный спектр в узком смысле этого термина — это спектр первого типа, измеренный под магическим углом. Его теоретическое описание и будем рассматривать в настоящем разделе.

Если в начальном состоянии заселен только основной уровень атома, то относительные интенсивности линий фотоэлектронного спектра пропорциональны сечению фотоионизации из этого уровня в различные конечные состояния, просуммированному по полному моменту системы ион+фотоэлектрон и его проекции, а также по квантовым числам фотоэлектрона. Энергия фотоэлектрона определяется законом сохранения энергии:

$$\epsilon = \hbar\omega - [E^i(\gamma' J') - E^a(\gamma J)]. \quad (21)$$

Индексы a и i обозначают энергии атома и иона.

Подставляя в общую формулу для сечения фотоионизации (5.23) выражения для плотности силы осциллятора (1.281) и матричных элементов оператора перехода (5.34), (1.260) и проводя

суммирования по полным моментам фотоэлектрона и системы в конечном состоянии, получаем:

$$\begin{aligned} \sigma(n_1 l_1^{N_1} \gamma_1 L_1 S_1 J_1 \rightarrow n_1 l_1^{N_1-1} \gamma_1' L_1' S_1' J_1' \varepsilon I) = \\ = \frac{4}{3} \pi^2 \alpha \hbar \omega N_1 [L_1, S_1, J_1] [l_1]^{-1} (l_1^{N_1} \gamma_1 L_1 S_1 \| l_1^{N_1-1} \gamma_1' L_1' S_1' l_1)^2 \times \\ \times \sum_{\nu} [\nu] \left\{ \begin{matrix} S_1' & \frac{1}{2} & S_1 \\ \nu & L_1' & J_1' \end{matrix} \right\}^2 \left\{ \begin{matrix} J_1 & l_1 & \nu \\ L_1' & S_1 & L_1 \end{matrix} \right\}^2 \langle l_1 \| C^{(1)} \| l_1 \rangle^2 \langle n_1 l_1 | r | \varepsilon I \rangle^2, \quad (22) \\ \sigma(n_1 l_1^{4l_1+2} n_2 l_2^{N_2} \gamma_2 L_2 S_2 J_2 \rightarrow n_1 l_1^{4l_1+1} j_1 n_2 l_2^{N_2} \gamma_2' L_2' S_2' J_2' J \varepsilon I) = \\ = \delta(\gamma_2 L_2 S_2 J_2, \gamma_2' L_2' S_2' J_2) \frac{4}{3} \pi^2 \alpha \hbar \omega [J] [l_1, J_2]^{-1} \times \\ \times \langle l_1 \| C^{(1)} \| l_1 \rangle^2 \langle n_1 l_1 | r | \varepsilon I \rangle^2. \quad (23) \end{aligned}$$

Вероятность вылета фотоэлектрона из открытой оболочки прямо пропорциональна квадрату генеалогического коэффициента, связывающего состояния атома и иона.

Спин основного терма, согласно правилу Хунда, имеет максимальное значение S , поэтому при $N_1 \leq 2l_1 + 1$ S_1' в чистой связи может принимать только одно значение $S_1' = 1/2$, а для почти заполненной оболочки также и второе значение $S_1' = 1/2$. Поскольку термы открытой оболочки имеют тенденцию располагаться согласно величине полного спина (чем больше спиновой момент, тем ниже энергетически находится терм [98]), то в случае связи, близкой к LS -связи, фотоэлектронный спектр состоит из одной группы линий, а при $N_1 > 2l_1 + 1$ — из двух групп линий. Эта закономерность наблюдается, например, в фотоэлектронных спектрах $4f^{N-}$ оболочки редкоземельных элементов [218, 219].

Если для описания конечной конфигурации иона используется промежуточная связь, то соответствующая формула для сечения получается путем выражения матричного элемента оператора перехода в промежуточной связи через линейную комбинацию матричных элементов чистой связи и подстановки в (5.23) формулы (1.281), при этом можно также выполнить суммирование по j и J .

Вероятность вылета фотоэлектронов из заполненной оболочки (подоболочки) в нерелятивистском и релятивистском приближениях определяется формулами (5.36) и (5.39).

Вследствие конечности времени жизни состояния иона с внутренней вакансией фотоэлектронная линия имеет некоторую ширину. Если распад состояния происходит в основном радиационным путем (его взаимодействие с непрерывным спектром является слабым), то фотоэлектронная линия имеет форму лоренцевой кривой.

Корреляции между электронами в начальном и конечном состояниях приводят не только к сдвигу фотоэлектронных линий, изменению их формы и перераспределению интенсивностей, но

также к появлению сателлитных линий, соответствующих фотоионизации с возбуждением другого электрона.

Исходя из МК-приближения, корреляционные эффекты в фотоэлектронных спектрах могут быть разделены на несколько типов [220]:

- 1) взаимодействие конфигураций в начальном состоянии;
- 2) взаимодействие конфигураций в конечном состоянии. Последнее подразделяется на корреляции: а) в конечном ионе, б) в конечном состоянии континуума (межканальное связывание).

В фотоэлектронных спектрах внешних оболочек обнаружены достаточно интенсивные сателлитные линии, соответствующие взаимодействию начальной конфигурации с конфигурациями, в которых возбуждены два внешних электрона (например, $ns^2 - np^2 - (n-1)d^2$ в щелочноземельных и других элементах второй группы [220, 221] или $ns^2np^6 - ns^2np^4n'd^2$ в инертных газах [199, 222]). Смешивание типа $(s+d)^N$ в начальной конфигурации иона проявляется в спектрах паров переходных элементов с заполняющейся d -оболочкой и предшествующих им элементов [223, 224].

Если ион с внутренней вакансией находится в континууме типа супер-Костера—Кронига или Костера—Кронига (разд. 3.4), то сильная связь с этим континуумом приводит к уменьшению интенсивностей и искажению формы основных линий фотоэлектронного спектра, однако широкие полосы двукратной ионизации слабо различаются в нем. С другой стороны, если вакансия образуется во внутренней оболочке слоя и возможны сильно взаимодействующие с состоянием иона $n_1l_1j_1^{-1}$ конфигурации дискретного спектра $n_1l_2^{-2}n_3l_3$ или $n_1l_2^{-1}n_3l_3^{-1}n_4l_4$, то это оказывается причиной появления интенсивных сателлитных линий. Отметим такого типа сателлиты в спектрах ns -оболочек или np -оболочек [158, 113, 139, 203]. Фотоэлектронным спектрам инертных газов и других элементов характерны также сателлитные линии, соответствующие состояниям иона с внутренней вакансией и возбужденным из внешней оболочки электроном [222—226, 31].

Корреляционные эффекты типа взаимодействия конфигураций в конечном состоянии континуума для фотоэлектронных спектров, как и для спектров фотопоглощения, более важны при малых энергиях фотоэлектрона и в области минимума Купера [190]. Взаимодействие конечного континуума с находящимися в нем автоионизационными состояниями приводит к возникновению так называемых резонансных сателлитов, интенсивность которых зависит от энергии фотонов [220, 138, 227]. Такие сателлиты обнаружены в фотоэлектронных спектрах, возбужденных фотонами с энергией, близкой к энергии связи субвалентной оболочки, паров Са, Ва [138, 228], Хе [229] и других элементов. Например, в Са при фотоионизации в континуум $3p^64s\epsilon l$ в области расположения уровней $3p^53d^3$ вследствие смешивания этих состояний и интерференции каналов фотовозбуждения и фотоионизации, а также $(s+d)^2$ смешивания в начальном состоянии меняется резонансным

образом интенсивность сателлита $3p^63d$ по отношению к основной линии $3p^64s$ [138].

Для описания сателлитов, соответствующих одноэлектронным монополярным (без изменения орбитального момента электрона) возбуждениям из внешней оболочки при образовании вакансии во внутренней оболочке применяется метод внезапного возмущения (известный пример представляет $1s$ -фотоэлектронный спектр Ne [225] или $2p$ -спектр Ag [226]). Эффективным методом интерпретации сателлитов в фотоэлектронных спектрах является многоконфигурационный метод, часто применяемый в ВК-приближении. С другой стороны, фотоэлектронные спектры, являясь более простыми, чем спектры излучения или оже-спектры, представляют собой удобный инструмент для изучения корреляций между электронами в атомах. В отдельных случаях, например, когда сателлиты обусловлены лишь взаимодействием конфигураций в конечном состоянии иона, а матричные элементы оператора перехода между начальной и поправочными конфигурациями равны нулю (например, для переходов $3s^23p^6 \rightarrow 3s3p^6 + 3s^23p^43d + 3s^23p^44s$), интенсивности сателлитных линий позволяют определять модули коэффициентов разложения многоконфигурационной волновой функции по одноконфигурационным функциям.

Диаграммные методы теории возмущений в основном применяются для расчета фотоэлектронных спектров атомов с заполненными, а также полузаполненными оболочками, где позволяют достичь хорошего согласия с экспериментом [27, 28, 138].

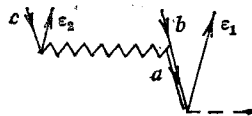


Рис. 18. Диаграмма амплитуды двойной фотоионизации (или фотоионизации и последующего оже-перехода), содержащая квазичастичную линию

Диаграммы низшего порядка, описывающие двухэлектронный переход при поглощении атомом фотона, изображены на рис. 17. Рассмотрим одну из них (г). Она представляет процесс как однократную ионизацию и последующий оже-переход или встряску атома, происходящие в результате кулоновского взаимодействия электронов [230]. Диаграммы более высокого порядка могут быть учтены путем использования спектральной функции (3.14) и собственной энергии вакансии. Это соответствует суммированию вкладов диаграмм, которые получаются из диаграммы г путем вставки в линию вакансии частей, соответствующих возможным промежуточным возбуждениям вследствие взаимодействия вакансии с окружающими электронами. Такая вакансия — квазичастица — изображается утолщенной линией (разд. 3.1). Амплитуда эффективного оператора, описываемая диаграммой с утолщенной линией (рис. 18), находится по общим правилам расщипровки диаграмм, только к энергии нулевого приближения ε_a добавляется собственная энергия вакансии Σ_a .

Если оба электрона переходят в непрерывный спектр, то амплитуда имеет вид

$$M_a(\varepsilon_1, \varepsilon_2) = - \frac{\langle \varepsilon_1 | d^{(1)} | a \rangle [\langle \varepsilon_2 a | h_{12}^e | cb \rangle - \langle \varepsilon_2 a | h_{12}^e | bc \rangle]}{-\varepsilon_1 + \varepsilon_a + \hbar\omega + \Sigma_a(\varepsilon_1 - \hbar\omega)}, \quad (24)$$

где $\varepsilon_1, \varepsilon_2$ — энергии фотоэлектронов. В (24) учтена также обменная диаграмма, имеющая тот же вид, только в ней обозначения c и b переставлены местами.

Диаграммы типа g обычно вносят основной вклад в сечение двухэлектронной фотоионизации, тогда, используя (24), а также определение спектральной функции $A_a(E)$ (3.14), дифференциальное сечение двухэлектронной фотоионизации с вылетом одного электрона с энергией в интервале $\varepsilon_1, \varepsilon_1 + d\varepsilon_1$, а второго — в интервале $\varepsilon_2, \varepsilon_2 + d\varepsilon_2$, представим в виде [230]

$$\begin{aligned} \frac{d^2\sigma}{d\varepsilon_1 d\varepsilon_2} &\sim \sum_{abc} |M_a(\varepsilon_1, \varepsilon_2)|^2 \delta(\varepsilon_1 + \varepsilon_2 - \varepsilon_b - \varepsilon_c - \hbar\omega) = \\ &= \sum_{abc} |\langle \varepsilon_1 | d^{(1)} | a \rangle|^2 A_a(\varepsilon_1 - \hbar\omega) \frac{\pi |\langle \varepsilon_2 a | h_{12}^e | cb \rangle - \langle \varepsilon_2 a | h_{12}^e | bc \rangle|^2}{\text{Im} \Sigma_a(\varepsilon_1 - \hbar\omega)} \times \\ &\times \delta(\varepsilon_1 + \varepsilon_2 - \varepsilon_b - \varepsilon_c - \hbar\omega). \end{aligned} \quad (25)$$

В (25) учтен лишь ряд диаграмм, изображаемый суммарной диаграммой на рис. 18, в которой вакансии в конечном состоянии иона считаются замороженными.

6.3. Энергии связи. Сдвиги электронных и рентгеновских линий

Если атом до взаимодействия с фотоном находился в основном состоянии, а ион образуется в состоянии с наименьшей энергией при данной вакансии ζ^{-1} , то разность энергий $E^i(\zeta^{-1}) - E^a$ в выражении для энергии фотоэлектрона (21) представляет собой энергию связи электрона ζ в атоме. Тогда (21) переписывается в виде

$$\varepsilon = \hbar\omega - I_\zeta. \quad (26)$$

Рентгеноэлектронная спектроскопия является прямым и наиболее точным методом определения энергий связи внутренних электронов в свободных атомах (эмиссионные и оже-спектры позволяют определять лишь разности энергий связи различных электронов). С другой стороны, рентгеноэлектронные спектры атомов с достаточно точно известными энергиями связи электронов используются для определения длин волн рентгеновских лучей (метод рентгеноэлектронной спектроскопии для анализа рентгеновских лучей).

Вместо энергии связи иногда употребляется эквивалентное понятие — энергия ионизации оболочки или подоболочки (энергия, необходимая для удаления одного электрона с нулевой кинетической энергией). Энергия ионизации наименее связанной с ато-

мом внешней оболочки представляет собой энергию ионизации атома. Поскольку электрон имеет единичный заряд, то, согласно определению электронвольта, энергия связи или ионизации, выраженная в электронвольтах, численно равна потенциалу ионизации в вольтах.

Энергии связи внутренних электронов в тяжелых атомах достигают $mc^2/4$ (m — масса покоя электрона). Точность их теоретического расчета для самых глубоких оболочек (при использовании одноконфигурационных релятивистских волновых функций и учете других релятивистских эффектов, в том числе поправок поляризации вакуума и собственной энергии) имеет порядок нескольких электронвольт [160]. Подобная абсолютная точность расчета энергий связи электронов промежуточных оболочек достигается в приближении Хартри—Фока—Паули при расчете релятивистских поправок в первом порядке теории возмущений с нерелятивистскими волновыми функциями [79].

Корреляционные эффекты сравнительно слабо влияют на энергии внутренних электронов вследствие следующих причин: 1) корреляция между электронами других слоев, в том числе внешних оболочек, исключаются при вычитании энергии атома из энергии иона; 2) соседние оболочки являются заполненными, поэтому невозможны возбуждения электронов в эти оболочки и между ними; 3) хотя состояние иона является автоионизационным по отношению ко многим континуумам, однако взаимодействие конечного уровня с континуумом мало изменяет энергию связи, если уровень удален от края континуума (разд. 2.4).

Существенную поправку к энергиям связи дает взаимодействие конечного уровня с континуумами типа Костера—Кронига и супер-Костера—Кронига (включая соответствующие серии Ридберга), особенно если переходы в них разрешены энергетически. Для ns - и np -электронов в различных атомах такая поправка приводит к уменьшению энергии связи на 2—11 эВ [160]. Исключительно сильное взаимодействие с континуумами типа супер-Костера—Кронига имеет место для $4p^{-1}$ -вакансии при $Z \approx 48$ —58 [138, 139, 160] и для $4s^{-1}$ -вакансии около $Z \approx 70$ —80 [160]. Например, у Xe, для которого край двукратной ионизации $4d^{-2}$ почти совпадает с энергией связи $4p$ -электрона, $4p_{3/2}$ -фотоэлектронная линия как бы расплывается в континууме $4d^{-2}\epsilon f$ и соответствующей ей серии Ридберга, а $4p_{1/2}$ -линия сдвигается примерно на 11 эВ по сравнению с хартри-фововским значением [142]. Следует отметить также существенное смешивание конфигураций $2s^{-1}-2p^{-1}3d^{-1}n(\epsilon)f$ для $21 < Z < 60$, $3p^{-1}-3d^{-2}n(\epsilon)f$ для $Z \approx 30$, $3s^{-1}-3p^{-1}4f^{-1}n(\epsilon)g$ для $Z > 70$ [162].

Возможность переходов супер-Костера—Кронига и Костера—Кронига ограничивается и исключается при увеличении орбитального момента вакансии. Это объясняет зависимость корреляционной поправки к энергии связи электрона от его квантового числа l : при данном n эта поправка имеет тенденцию возрастать с

уменьшением l [79]. Другой важный, а для I_{nl} с $l=n-1$ основной тип корреляций обусловлен уменьшением числа пар при образовании вакансии. Поскольку энергия парной корреляции — отрицательная величина, эта поправка увеличивает энергию связи (она слабо зависит от Z и имеет величину 1—3 эВ [160, 162]).

В заключение этого раздела рассмотрим изменение энергий связи, а также энергий диаграммных рентгеновских линий при ионизации атома.

Сдвиг энергии связи в ионе по сравнению с атомом представляет разность разностей полных энергий, поэтому если рассматриваемый электрон и удаляемые из атома электроны находятся в разных слоях, то корреляционные, релятивистские и релаксационные эффекты большей частью компенсируют друг друга, поэтому для описания сдвига можно применять достаточно простую модель. Определим в нерелятивистском приближении сдвиг через средние энергии атома (E^a) и иона (E^i):

$$\delta I_{nl}(\text{ион} - \text{атом}) = [E^i(nl^{-1}) - E^i] - [E^a(nl^{-1}) - E^a]. \quad (27)$$

Пусть в ионе по сравнению с атомом отсутствуют электроны $n_1 l_1^1 n_2 l_2^2$. Используя обобщенную теорему Купмэнса

$$E^a = E^{i'} + q_1 \varepsilon_{n_1 l_1} + q_2 \varepsilon_{n_2 l_2} - \bar{E}^e(n_1 l_1^1 n_2 l_2^2), \quad (28)$$

выражаем энергию атома через энергию иона, вычисленную с замороженными волновыми функциями атома (это указывает штрих у обозначения энергии), ε_{nl} — одноэлектронная энергия. Последний член в (28) — средняя энергия кулоновского взаимодействия удаляемых из атома электронов. Подставляя (28), а также аналогичное соотношение между $E^a(nl^{-1})$ и $E^{i'}(nl^{-1})$ в (27), используя для $\bar{E}^e$ выражение (1.137) и предполагая, что релаксационные поправки приближенно компенсируют друг друга, получаем:

$$\begin{aligned} \delta I_{nl}(n_1 l_1^{N_1-q_1} n_2 l_2^{N_2-q_2} - n_1 l_1^{N_1} n_2 l_2^{N_2}) = \\ = q_1 \Delta \varepsilon_{n_1 l_1}(nl^{-1}) + q_2 \Delta \varepsilon_{n_2 l_2}(nl^{-1}) + q_1(q_1 - 1) A_{n_1 l_1}(nl^{-1}) + \\ + q_2(q_2 - 1) A_{n_2 l_2}(nl^{-1}) + q_1 q_2 B_{n_1 l_1, n_2 l_2}(nl^{-1}). \end{aligned} \quad (29)$$

Здесь введены обозначения:

$$\begin{aligned} A_{n_1 l_1}(nl^{-1}) = \\ = -\frac{1}{2} \Delta F^0(n_1 l_1, n_1 l_1) + \sum_{k>0} \frac{\langle l_1 \| C^{(k)} \| l_1 \rangle^2}{(4l_1+1)(4l_1+2)} \Delta F^k(n_1 l_1, n_1 l_1), \end{aligned} \quad (30)$$

$$\begin{aligned} B_{n_1 l_1, n_2 l_2}(nl^{-1}) = \\ = -\Delta F^0(n_1 l_1, n_2 l_2) + \sum_k \frac{\langle l_1 \| C^{(k)} \| l_2 \rangle^2}{2(2l_1+1)(2l_2+1)} \Delta G^k(n_1 l_1, n_2 l_2), \end{aligned} \quad (31)$$

$$\Delta X = X - X(nl^{-1}), \quad \text{где } X = \varepsilon_{nl}, F^k, G^k. \quad (32)$$

Величина $\Delta\epsilon_{n_1 l_1}(nl^{-1})$ представляет собой изменение энергии электрона $n_1 l_1$ при образовании вакансии nl^{-1} и является положительной величиной. Параметры A и B примерно на порядок меньше $\Delta\epsilon$ [141], поэтому сдвиг растет почти линейно при увеличении степени ионизации. Нелинейные параметры A и B также значительно слабее, чем $\Delta\epsilon$, зависят от конфигурации атома, с волновыми функциями которой они рассчитываются.

Сравнение результатов расчета δI_{nl} по формулам (27) и (29) показывает [141], что (29) хорошо аппроксимирует сдвиг энергии связи. Достоинство выражения (29) заключается в том, что оно в явном виде содержит зависимость сдвига от числа удаляемых электронов и требует расчета лишь волновых функций атома с вакансией nl^{-1} и без нее.

Энергия диаграммной рентгеновской линии равна разности энергий связи переходящего электрона в начальном и конечном состояниях, поэтому из (29) следует выражение для сдвига линии излучения $n_3 l_3 \rightarrow n_4 l_4$ при удалении из атома электронов $n_1 l_1, n_2 l_2$ [231]:

$$\delta E_{n_3 l_3 \rightarrow n_4 l_4}(n_1 l_1^{-1} n_2 l_2^{-1}) = \delta I_{n_4 l_4} - \delta I_{n_3 l_3} = q_1 C_{n_1 l_1} + q_2 C_{n_2 l_2} + q_1(q_1 - 1)A'_{n_1 l_1} + q_2(q_2 - 1)A'_{n_2 l_2} + q_1 q_2 B'_{n_1 l_1, n_2 l_2}. \quad (33)$$

Параметры A' , B' , C выражаются через параметры сдвига энергии связи:

$$C_{n_1 l_1} = \Delta\epsilon_{n_1 l_1}(n_4 l_4^{-1}) - \Delta\epsilon_{n_1 l_1}(n_3 l_3^{-1}), \quad (34)$$

$$A'_{n_1 l_1} = A_{n_1 l_1}(n_4 l_4^{-1}) - A_{n_1 l_1}(n_3 l_3^{-1}), \quad (35)$$

$$B'_{n_1 l_1, n_2 l_2} = B_{n_1 l_1, n_2 l_2}(n_4 l_4^{-1}) - B_{n_1 l_1, n_2 l_2}(n_3 l_3^{-1}). \quad (36)$$

Параметр C_{nl} имеет смысл сдвига энергии рентгеновской линии при удалении из атома одного электрона nl и в отличие от $\Delta\epsilon_{nl}$ может быть не только положительным (s -, p -электроны), но и отрицательным (d -, f -электроны) [232]. Для сдвига рентгеновской линии также более важными являются квадратичные члены [231].

Выражения (29) и (33) остаются в силе и в релятивистском приближении, если в них заменить наборы квантовых чисел nl на nlj , а для параметров A и B использовать определения

$$A_{n_1 l_1 j_1}(nlj^{-1}) = -\frac{1}{2} \Delta F^0(nlj, nlj) + \frac{2j+1}{4j} \sum_{k>0} \begin{pmatrix} j & j & k \\ -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \end{pmatrix}^2 \Delta F^k(nlj, nlj), \quad (37)$$

$$B_{n_1 l_1 j_1, n_2 l_2 j_2} = -\Delta F^0(n_1 l_1 j_1, n_2 l_2 j_2) + \sum_k \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & k \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \end{pmatrix}^2 \Delta G_k(n_1 l_1 j_1, n_2 l_2 j_2). \quad (38)$$

Здесь F^h и G^h — релятивистские интегралы (1.178) и (1.187).

Сдвиги рентгеновских линий при удалении внешнего электрона составляют лишь несколько десятых и даже сотых долей электронвольта [233]. Сдвиги энергий связи δI_{nl} имеют порядок нескольких электронвольт [141] и согласно соотношению между ними и δE (33), а также вследствие малости последнего слабо зависят от nl .

Таким образом, энергии связи различных электронов при образовании вакансий увеличиваются почти на одинаковую величину — сателлиты кратной ионизации наблюдаются примерно на одинаковом расстоянии от основных линий (если ионизация не приводит к их дополнительному расщеплению).

7. ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИЕ СПЕКТРЫ ИЗЛУЧЕНИЯ

Рентгеновские лучи генерируются заряженными частицами, движущимися с ускорением, плазмой, нагретой до температуры порядка миллиона градусов, а также сильно возбужденными атомами с внутренними вакансиями вследствие радиационных переходов в них. При спонтанном излучении атомов с вакансиями возникают характеристические рентгеновские спектры, отражающие структуру уровней энергии возбужденных атомов. Эти спектры и будут рассматриваться в настоящем разделе. Рентгеновские спектры многозарядных ионов — основной компоненты плазмы — больше подобны оптическим спектрам [46, 48], поэтому здесь их касаться не будем.

Рассмотрение рентгеновских характеристических спектров начнем с простейших спектров атомов с одной внутренней вакансией, состоящих из так называемых диаграммных линий (разд. 7.1), изучение закономерностей которых сыграло важную роль в становлении квантовой механики. В разд. 7.2 будут изложены основы теоретического описания рентгеновских спектров атомов в одноконфигурационном приближении, а также с учетом корреляций между электронами.

7.1. Основные черты спектра излучения. Диаграммные и сателлитные линии

Атом с внутренней вакансией может спонтанно девозбудиться, излучая фотон с энергией, равной разности энергий атома в начальном и конечном состояниях:

$$\hbar\omega = E_1 - E_2, \quad (1)$$

при этом вакансия заполняется электроном из оболочки с меньшей энергией связи. Характеристический спектр излучения данного элемента представляет собой набор линий всех возможных рентгеновских переходов.

Линии, соответствующие различным переходам из начальных состояний с вакансией в том же слое, составляют серию спектра, например, *K*-, *L*-, *M*-серия и т. д. В самый глубокий *K*-слой, состоящий из одной оболочки, может переходить электрон из любого другого слоя. Рентгеновский спектр элемента с атомным номером меньше 11 может содержать только *K*-серию: по мере увеличения числа оболочек и слоев в атоме появляются новые серии и линии в них.

В случае переходов в глубокие внутренние оболочки интервал энергий одной серии, как правило, в несколько раз уже, чем расстояния между соседними сериями. Линии различных серий сближаются и даже перекрываются между собой, если первичные вакансии находятся в промежуточных и субвалентных оболочках.

Основные диаграммные линии соответствуют дипольным переходам между подоболочками различных слоев. К диаграммным линиям также относятся линии квадрупольных переходов — их относительная интенсивность возрастает с уменьшением длины волны и в области порядка нескольких ангстрем и менее они уже не являются очень слабыми запрещенными линиями, как в оптических спектрах.

Интенсивность линий быстро уменьшается по мере увеличения разности главных квантовых чисел обоих состояний переходящего электрона. Правила отбора для дипольных переходов $\Delta l = 1$, $\Delta j = 0, \pm 1$ и одночастичный характер уровней энергии атома с заполненными электронными оболочками и одной внутренней вакансией (разд. 3.1), обуславливают в основном дублетный вид спектра, подобно оптическим спектрам атомов щелочных элементов [55]. Рентгеновский спектр является даже более простым, поскольку его серии, в отличие от оптических, содержат лишь небольшое число линий — меньше числа подоболочек в атоме.

Основные линии рентгеновского спектра излучения, соответствующие переходам во внутренних оболочках, сохраняют свой характер и в случае атомов с открытыми внешними оболочками, так как они мало влияют на свойства внутренних оболочек.

Линии рентгеновского спектра излучения, которые описываются этой простой моделью, называются диаграммными линиями. Их обозначения (форзац 4) возникли постепенно, по мере открытия новых линий, поэтому не существует простого правила их расшифровки. В настоящее время наряду с этими традиционными обозначениями часто используются (особенно для переходов с участием внешних открытых оболочек) обозначения с указанием начального и конечного состояний атома.

Поскольку одним и тем же начальным или конечным состояниям соответствуют различные рентгеновские линии, имеет место комбинационный принцип для энергий или частот переходов, например:

$$E(K_{\beta_1}^I) = E(K_{\alpha_1}) + E(L_{\alpha_1}), \quad (2)$$

$$E(K_{\beta_1}^{II}) = E(K_{\beta_1}^{II}) + E(M_{\zeta_1}). \quad (3)$$

Подобные соотношения позволяют по экспериментальным значениям энергий линий определять энергии возбужденных состояний с вакансиями.

Если в уравнение (1) подставить выражение для энергии атома с вакансией (3.12) и сохранить лишь основные квадратичные по Z члены, то получим закон Мозли для диаграммной линии, открытый полуэмпирическим путем:

$$\sqrt{\frac{\nu}{cR}} = A(Z - \sigma'). \quad (4)$$

Здесь

$$A = \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (5)$$

где ν — частота линии; σ' — среднее значение постоянной полного экранирования, определяемое уравнением:

$$(Z - \sigma')^2 \left[\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right] = \frac{(Z - \sigma'_1)^2}{n_1^2} - \frac{(Z - \sigma'_2)^2}{n_2^2}. \quad (6)$$

Закон Мозли не выполняется для переходов с $n_1 = n_2 = n$. Тогда квадратичный по Z член исчезает и частота ν лишь линейно зависит от Z :

$$\frac{\nu}{cR} = \frac{2(\sigma'_2 - \sigma'_1)}{n^2} \left[Z - \frac{\sigma'_1 + \sigma'_2}{2} \right]. \quad (7)$$

Такие переходы даже в достаточно тяжелых элементах имеют сравнительно малую энергию. По этой причине, а также вследствие иной зависимости от Z они обычно не относятся к рентгеновским диаграммным линиям.

В рентгеновском спектре излучения можно выделить спин-дублеты и дублеты экранирования [1, 10].

Согласно (3.12), расстояние между двумя уровнями с одинаковыми квантовыми числами n , l и с $j = l \pm 1/2$ равно (зависимостью σ_{nlj} от j пренебрегаем):

$$\Delta E = Rhc\alpha^2 \frac{(Z - \sigma_{nl})^4}{n^3 l(l+1)}. \quad (8)$$

Такие уровни называются спин-дублетами. Две линии спектра излучения тоже называются спин-дублетами, если они соответствуют одному и тому же начальному или конечному уровню, а вторые уровни перехода представляют спин-дублет (например, K_{α_1} - и K_{α_2} -линии). Используя соотношение

$$|\Delta\lambda| = \frac{c\Delta\nu}{\nu^2} = \frac{c\Delta E}{h\nu^2}, \quad (9)$$

выражая ν^2 из (4), а ΔE из (8) и учитывая приближенное равенство $\sigma \approx \sigma'$, получаем, что разность длин волн спин-дублета не

зависит от Z (поэтому они иногда называются регулярными дублетами):

$$|\Delta\lambda| \approx \frac{\alpha^2}{A^2 n^3 l(l+1)R} = \text{const.} \quad (10)$$

В действительности эта величина медленно возрастает с увеличением Z .

Иная зависимость от Z характерна расстоянию между парами уровней с одинаковыми n, j , но с l , отличающимся на единицу. Энергия вакансии не вырождена по l , как энергия электрона в водородоподобном атоме: она зависит от орбитального момента через постоянные экранирования. Оставляя в (3.12) лишь основной член, квадратичный по Z , находим:

$$\left(\frac{E_l - E_{l+1}}{Rhc} \right)^{1/2} \approx \frac{\sigma'_{l+1} - \sigma'_l}{n}. \quad (11)$$

Дублеты экранирования — линии, которым соответствует один общий уровень, а другой — из пары с $l = j \pm 1/2$. Разность их энергий лишь линейно зависит от Z . Поскольку уровни дублета имеют различную четность, то обе линии не могут соответствовать электрическим дипольным переходам. Обычно одна из них соответствует электрическому квадрупольному переходу. Например, дублет экранирования составляют линии L_{β_2} и L_{β_1} .

Выражения (8) и (11) позволяют определять полную и внутреннюю постоянные экранирования по экспериментальным данным [10].

Линии спектра излучения, которые не объясняются моделью одной вакансии, исторически получили название сателлитных линий. Их возникновение обусловлено несколькими причинами:

1) переходами в двух и более кратно ионизированных атомах, возникающих при взаимодействии атома с налетающей частицей или при распаде возбужденного состояния нерадикационным путем, а также в атомах с вакансией и внешним возбужденным электроном;

2) взаимодействием вакансии в начальном или конечном состоянии с внешней открытой оболочкой или участием этой оболочки в переходе;

3) корреляционными эффектами в начальном или конечном состоянии.

Известно много рентгеновских спектров, особенно в длинноволновой области (соответствующей переходам в субвалентных и валентных оболочках), для которых вышеупомянутые причины столь существенно меняют спектр, что интенсивности сателлитных линий становятся сравнимыми с интенсивностями диаграммных линий, даже превосходят их, в этом случае разделение спектра на диаграммные и сателлитные линии теряет смысл.

Если в начальном состоянии имеются две вакансии в одной и той же подоболочке, то возникающие линии одноэлектронных радиационных переходов называются гиперсателлитами [235, 236,

162]. Так как эффективный заряд ядра при ионизации атома возрастает, гиперсателлиты, как и сателлиты кратной ионизации, сдвинуты от основных линий в сторону больших энергий.

Хотя излучение является процессом, обратным поглощению, но спектры излучения обычно сложнее спектров фотовозбуждения: электроны заполненных оболочек могут участвовать в излучательных переходах, но невозможно возбуждение в заполненные оболочки; возбуждение происходит в основном из одного уровня начальной конфигурации, в то время как в спектре излучения проявляются многие уровни обеих конфигураций.

По происхождению рентгеновские спектры излучения подразделяются на первичные, получаемые в результате столкновений атомов с электронами или другими частицами, и вторичные, или флуоресцентные, при их возбуждении пучком рентгеновских лучей.

Среди зарегистрированных рентгеновских линий атомов одна из самых длинноволновых M_2-N_1 , излучаемая атомом калия, имеет длину волны, равную 69,2 нм, и энергию перехода — лишь 17,9 эВ, с другой стороны, линии $K_{\beta_1}(K-N_{4,5})$ урана соответствует длина волны 0,0108 нм и энергия перехода 115,01 кэВ [234]. Примерно между этими значениями и простирается характеристическое рентгеновское излучение атомов.

7.2. Теоретическое описание спектра излучения

Возбужденное состояние атома не является стационарным состоянием системы атом+электромагнитное поле, поэтому даже в отсутствие внешнего поля происходит радиационный распад состояния — спонтанное излучение атома [237]. Вследствие слабости электромагнитного взаимодействия оправдано применение первого порядка теории возмущений.

Выражение для вероятности излучения получается аналогично, как в случае поглощения, исходя из правила Ферми (1.243) при использовании оператора взаимодействия атома с электромагнитным полем (1.230) или первого члена в (1.232). Если в начальном состоянии имеется $n_{k\rho}$ фотонов с волновым вектором $\mathbf{k}$ и вектором поляризации $\hat{\epsilon}_{k\rho}$, а в конечном состоянии их число увеличивается на единицу, то фотонная часть амплитуды перехода определяется матричным элементом оператора $a_{k\rho}^*$ (1.235). Вероятность перехода атома в единицу времени из состояния γ в состояние γ' путем излучения фотона с поляризацией $\hat{\epsilon}_{k\rho}$ в элемент телесного угла $d\Omega$ получается равной:

в нерелятивистском приближении —

$$dW_{k\rho}(\gamma \rightarrow \gamma') = \frac{e^2 \omega}{2\pi \hbar c^3 m^2} \left| \hat{\epsilon}_{k\rho} \cdot \langle \gamma' | \sum_j \mathbf{p}_j e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j} | \gamma \rangle \right|^2 (n_{k\rho} + 1) d\Omega, \quad (12)$$

в релятивистском приближении —

$$dW_{kp}^{rel}(\gamma \rightarrow \gamma') = \frac{e^2 \omega}{2\pi \hbar c} \left| \hat{\epsilon}_{kp} \cdot \langle \gamma' | \sum_j \alpha_j e^{-ik \cdot r_j} | \gamma \rangle \right|^2 (n_{kp} + 1) d\Omega. \quad (13)$$

Здесь α_j — матрица Дирака; ω — циклическая частота фотона, равная $(E_\gamma - E_{\gamma'})/\hbar$; p_j — импульс j -го электрона; суммирование проводится по координатам всех электронов атома.

Вероятность перехода состоит из двух слагаемых. Одно из них, пропорциональное числу квантов в начальном состоянии, описывает индуцированное электромагнитным полем излучение атома, а второй член, не зависящий от наличия внешнего поля, — спонтанное излучение атома. В дальнейшем будем рассматривать спонтанное излучение и n_{kp} примем равным нулю.

Нерелятивистский оператор радиационного перехода преобразуем при помощи соотношения (1.266) в более широко используемую r -форму:

$$dW_{kp}(\gamma \rightarrow \gamma') = \frac{e^2 \omega^3}{2\pi \hbar c^3} \left| \hat{\epsilon}_{kp} \cdot \langle \gamma' | \sum_j \mathbf{r}_j e^{-ik \cdot r_j} | \gamma \rangle \right|^2 d\Omega. \quad (14)$$

Вероятность основных переходов с изменением орбитального момента переходящего электрона на единицу даже в рентгеновском диапазоне длин волн практически определяется оператором дипольного перехода, который получается, если в разложении $e^{-ik \cdot r_j}$ ограничиться первым членом — единицей (см. разд. 1.8). Оператор $-e \sum_j \mathbf{r}_j$ является оператором дипольного момента атома $\mathbf{D}$.

Подставляя в (14) разложение скалярного произведения (5.19), конкретизируя начальное и конечное состояния и применяя теорему Вигнера—Эккарта, в дипольном приближении находим:

$$dW_{kp}(\gamma JM \rightarrow \gamma' J' M') = \frac{\omega^3}{2\pi \hbar c^3} \left| \sum_q (-1)^q C_{-q}^{(1)}(\hat{\epsilon}) (-1)^{J'-M'} \times \right. \\ \left. \times \begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ -M' & q & M \end{pmatrix} \langle \gamma' J' \| D^{(1)} \| \gamma J \rangle \right|^2 d\Omega. \quad (15)$$

Вследствие нечетности оператора дипольные переходы возможны лишь между конфигурациями различной четности. Условия неисчезновения коэффициента Вигнера задают правила отбора для переходов:

$$|J - J'| \leq 1 \leq J + J', \quad \Delta M = M - M' = -q. \quad (16)$$

Согласно второму условию для переходов с $\Delta M = 0$, в сумме по q не исчезает лишь член с компонентой вектора поляризации $\epsilon_0^{(1)} = \epsilon_z$, т. е. рентгеновские лучи поляризуются по оси квантования z (выделенной каким-то внешним возмущением), а если

проекция полного момента изменяется на единицу ($\Delta M = \pm 1$), то вектор поляризации, согласно (1.50), равен

$$\epsilon_{\mp 1}^{(1)} = \pm \frac{1}{\sqrt{2}} (\epsilon_x \mp i\epsilon_y) \quad (17)$$

и имеет место правокруговая или левокруговая поляризация излучения в плоскости xy . Угловое распределение излучения определяется сферической функцией $C_{\rho}^{(1)}(\hat{\epsilon})$. Умножая вероятность перехода на число возбужденных атомов в состоянии γ в единице объема (заселенность начального состояния $\mathcal{N}(\gamma)$) и энергию фотона, получаем интенсивность излучения:

$$dI_{\text{кр}}(\gamma \rightarrow \gamma') = \mathcal{N}(\gamma) dW_{\text{кр}}(\gamma \rightarrow \gamma') \hbar \omega. \quad (18)$$

Если заселенность не зависит от проекции полного момента атома — все состояния начального уровня заселены одинаково, то выражение для вероятности перехода с уровня γJ на уровень $\gamma' J'$ получается путем усреднения (15) по M и суммирования по M' . При этом, согласно (1.13), выражение (5.21) становится не зависящим ни от направления вектора поляризации, ни от угла вылета фотона. Проведя суммирование по $\rho = 1, 2$ и интегрирование по углам, выражаем полную вероятность перехода через силу линии $S(\gamma J, \gamma' J')$:

$$W(\gamma J \rightarrow \gamma' J') = \frac{4}{3\hbar^4 c^3 (2J+1)} \Delta E(\gamma J, \gamma' J')^3 S(\gamma J, \gamma' J'). \quad (19)$$

Числовой коэффициент в (19) равен $5,181248 \cdot 10^{-7}$, если все величины определены в атомной системе единиц, и имеет значение $2,141998 \cdot 10^{10}$, если энергия и сила линии используются в а. е., а вероятность — в с^{-1} .

Когда заселенность $\mathcal{N}(\gamma J M)$ зависит от M — атомы являются выстроенными относительно оси квантования — направления возбуждающего пучка, то эта зависимость влияет на угловое распределение и поляризацию последующего рентгеновского излучения [208, 238].

Выражение для вероятности спонтанного мультипольного излучения получается при использовании для экспоненты $e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$, содержащейся в H' , разложения (1.248). В нерелятивистском приближении полная вероятность электрического мультипольного перехода между двумя уровнями принимает вид [39]:

$$W'(\gamma J \rightarrow \gamma' J') = \frac{2(2t+1)(t+1)}{[(2t+1)!!]^2 t} \frac{1}{\hbar} \left(\frac{\omega}{c}\right)^{2t+1} \frac{1}{2J+1} S_t(\gamma J, \gamma' J'). \quad (20)$$

Сравнивая (20) при $t=2$ с (19), получаем следующую оценку для относительной величины вероятности (или интенсивности) электрического квадрупольного излучения:

$$\frac{W_{\text{эл. квадр}}}{W_{\text{эл. дип}}} \approx \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 \frac{\langle |r^2| \rangle^2}{\langle |r| \rangle^2} \approx \frac{1}{\lambda^2} \frac{(a^2)^2}{a^2} = \left(\frac{a}{\lambda}\right)^2, \quad (21)$$

где a — радиус излучающей области атома.

Для мягких рентгеновских лучей $\lambda \approx 10$ нм, а $a \approx 0,1$ нм (в переходе могут участвовать валентные электроны) и, таким образом, $(a/\lambda)^2 \approx 10^{-4}$. В случае жесткого рентгеновского излучения $\lambda \approx 0,1$ нм, но вместе с тем уменьшаются и размеры излучающей области — $a \approx 10^{-2}$ нм, отношение возрастает, оставаясь существенно меньше единицы: $(a/\lambda)^2 \approx 10^{-2}$. Следовательно, в рентгеновской области по сравнению с оптической интенсивность электрических квадрупольных переходов возрастает на несколько порядков, хотя они остаются слабее дипольных переходов.

Нерелятивистское приближение не описывает рентгеновских магнитных дипольных переходов — их вероятность получается равной нулю (оператор не действует на радиальные переменные, поэтому его матричный элемент исчезает из-за ортогональности радиальных волновых функций).

В релятивистском приближении вероятности электрических и магнитных мультипольных переходов выражаются аналогично (20) через матричные элементы операторов $eO^{(t)}$ (1.268) и $mO^{(t)}$ (1.269):

$$W^t(\gamma J \rightarrow \gamma' J') = \frac{2(2t+1)(t+1)}{[(2t+1)!!]^2 t} \left(\frac{\omega}{c}\right)^{2t+1} \frac{1}{\hbar(2J+1)} |(\gamma' J' \| O^{(t)} \| \gamma J)|^2. \quad (22)$$

Субматричные элементы операторов $eO^{(t)}$ и $mO^{(t)}$ находятся по формулам (1.270) — (1.272).

Вышеприведенные выражения для вероятностей радиационных переходов соответствуют полным вероятностям перехода между данными уровнями. Поскольку верхний, а иногда и оба уровня имеют конечное время жизни и в связи с тем — определенную ширину, то интенсивность линии распределяется в некотором интервале энергий. Если распад возбужденного состояния происходит только радиационным путем, то плотность состояний $\rho(E)$ в (1.238) и контур линии описываются лоренцевой функцией (разд. 9.1):

$$I(E) = \frac{I\Gamma}{2\pi} \frac{1}{(E-E_0)^2 + (\Gamma/2)^2}, \quad (23)$$

где I — полная интенсивность линии; Γ — ширина линии, равная сумме ширин начального и конечного уровней, а E_0 — положение максимума интенсивности.

В случае перехода с автоионизационного уровня для определения формы линии следует в выражении для вероятности радиационного перехода использовать волновую функцию автоионизационного уровня, имеющую вид суперпозиции функций дискретного и непрерывного спектров (разд. 2.4). Вследствие взаимодействия возбужденного состояния с континуумом линия излучения может приобретать асимметричную форму [239, 240].

Поля различных мультиполей интерферируют между собой, однако при интегрировании по углам вследствие ортогональности

сферических функций полная интенсивность излучения получается равной сумме вкладов от различных мультиполей [88, 39].

Интенсивность мультипольного, как и дипольного, излучения выражается через заселенность верхнего уровня, вероятность и энергию перехода:

$$I(\gamma J \rightarrow \gamma' J') = \mathcal{N}(\gamma J) W(\gamma J \rightarrow \gamma' J') \Delta E(\gamma J, \gamma' J'). \quad (24)$$

В случае переходов $n_1 l_1 j_1^{-1} \rightarrow n_2 l_2 j_2^{-1}$, предполагая, что заселенности уровней $j_1 = l_1 \pm 1/2$ пропорциональны их статвесам, а энергия перехода не зависит от j_1, j_2 , можно получить простые выражения для относительных интенсивностей мультиплета линий с различными значениями j_1 и j_2 . Суммируя выражение для интенсивности линии, следующее из (24), (19) и (1.262),

$$I(n_1 l_1 j_1^{-1} \rightarrow n_2 l_2 j_2^{-1}) \sim \Delta E(n_1 l_1^{-1}, n_2 l_2^{-1})^4 \times \\ \times [j_1, j_2] \left\{ \begin{matrix} l_1 & j_1 & \frac{1}{2} \\ j_2 & l_2 & 1 \end{matrix} \right\}^2 \langle l_1 \| C^{(1)} \| l_2 \rangle^2 \langle n_1 l_1 | r | n_2 l_2 \rangle^2, \quad (25)$$

при помощи (П.2.7) по j_1 и j_2 находим:

$$\sum_{j_1} I(n_1 l_1 j_1^{-1} \rightarrow n_2 l_2 j_2^{-1}) \sim \frac{2j_2 + 1}{2l_2 + 1}; \\ \sum_{j_2} I(n_1 l_1 j_1^{-1} \rightarrow n_2 l_2 j_2^{-1}) = \frac{2j_1 + 1}{2l_1 + 1}. \quad (26)$$

Эти суммы в зависимости от квантовых чисел обеих вакансий содержат один или два члена. Относительные интенсивности при фиксированном полном моменте другой вакансии равны:

$$\frac{\sum_{j_1} I(n_1 l_1 j_1^{-1} \rightarrow n_2 l_2 \bar{j}_2^{-1})}{\sum_{j_1} I(n_1 l_1 j_1^{-1} \rightarrow n_2 l_2 \bar{\bar{j}}_2^{-1})} = \frac{2\bar{j}_2 + 1}{2\bar{\bar{j}}_2 + 1}, \quad \frac{\sum_{j_2} I(n_1 l_1 \bar{j}_1^{-1} \rightarrow n_2 l_2 j_2^{-1})}{\sum_{j_2} I(n_1 l_1 \bar{\bar{j}}_1^{-1} \rightarrow n_2 l_2 j_2^{-1})} = \frac{2\bar{j}_1 + 1}{2\bar{\bar{j}}_1 + 1}. \quad (27)$$

Выражения (27) соответствуют известному эмпирическому правилу Бургера—Доргело [1, 10]. Применяя их, например, к линиям L_{β_1} , L_{α_1} и L_{α_2} , получаем систему уравнений (g — статвес уровня):

$$\frac{I(L_{\alpha_2}) + I(L_{\beta_1})}{I(L_{\alpha_1})} = \frac{g(M_4)}{g(M_5)} = \frac{2}{3}, \quad \frac{I(L_{\alpha_1}) + I(L_{\alpha_2})}{I(L_{\beta_1})} = \frac{g(L_3)}{g(L_2)} = 2, \quad (28)$$

решение которой дает:

$$I(L_{\alpha_2}) : I(L_{\alpha_1}) : I(L_{\beta_1}) = 1 : 9 : 5. \quad (29)$$

Наличие в атоме внешней открытой оболочки, даже если она не участвует в рассматриваемых переходах, влияет на спектр излучения. Взаимодействие вакансии с открытой оболочкой, особенно в конечном состоянии, где вакансия находится в менее глу-

бокой оболочке, расщепляет уровни остова. В зависимости от ширины уровней и силы различных взаимодействий в атоме это мультиплетное расщепление приводит к уширению диаграммных линий, их асимметрии, появлению сателлитов или к разделению спектра на множество линий [241—244, 112, 113, 161, 175].

Как указывалось в разд. 4.2, при образовании внутренней вакансии в атоме, который находился в основном состоянии, можно приближенно считать, что электроны внешней открытой оболочки сохраняют свой терм. Пусть затем следует радиационный переход электрона из заполненной оболочки в вакантную:

$$n_1 l_1^{4l_1+1} n_2 l_2^{4l_2+2} n_3 l_3^{N_3} \rightarrow n_1 l_1^{4l_1+2} n_2 l_2^{4l_2+1} n_3 l_3^{N_3}.$$

Спектр излучения разделяется на две группы линий по квантовому числу j_1 первой оболочки, а расщепление линий в группах при $n_2 = n_3$ в основном определяется обменным электростатическим взаимодействием между $l_2^{4l_2+1}$ и $l_3^{N_3}$ [241, 242, 175, 195]. Для конечной конфигурации приближение основного терма уже теряет силу, но вследствие присущей таким конфигурациям тенденции разделения термов согласно их спину при излучении приближенно сохраняется спин низшего терма открытой оболочки $\tilde{S}_3 = N_3/2$ и переходы в основном происходят на две группы уровней, соответствующих значениям полного спина $\tilde{S}_3 + 1/2$ и $\tilde{S}_3 - 1/2$. Если пренебречь мультиплетным расщеплением начальной конфигурации вследствие электростатического взаимодействия, а энергию обменного электростатического взаимодействия в конечной конфигурации $l_2^{4l_2+1} l_3^{N_3}$ усреднить по всем квантовым числам, за исключением спиновых, то среднее расстояние между двумя группами линий переходов с данного уровня j_1 получается равным [241, 195]

$$\begin{aligned} E\left(S = \tilde{S}_3 - \frac{1}{2}\right) - E\left(S = \tilde{S}_3 + \frac{1}{2}\right) = \\ = (2\tilde{S}_3 + 1) \sum_k \frac{\langle l_2 \| C^{(k)} \| l_3 \rangle^2}{(2l_2 + 1)(2l_3 + 1)} G^k(n_2 l_2, n_3 l_3), \end{aligned} \quad (30)$$

т. е. оно пропорционально числу неспаренных электронов в оболочке $l_3^{N_3} (2\tilde{S}_3 + 1 = N_3 + 1)$. Сателлиты, удовлетворяющие эту закономерность, наблюдаются в рентгеновских $K_{\beta,\gamma}$ -спектрах ($1s^{-1} \rightarrow 3p^{-1}$) элементов с заполняющейся $3d^N$ -оболочкой [241, 175, 244], в L_{γ_1} - и $L_{\beta_{\gamma, \gamma_2}}$ -спектрах ($2p^{-1} \rightarrow 4d^{-1}$) лантанидов [112, 244] и др.

Если начальная вакансия образуется в слое, к которому принадлежит внешняя оболочка, а спектр излучается путем перехода электрона из внешней оболочки

$$n_1 l_1^{4l_1+1} n_2 l_2^{N_2} \rightarrow n_1 l_1^{4l_1+2} n_2 l_2^{N_2-1},$$

то, предполагая сохранение максимального спина оболочки $l_2^{N_2}$ при ионизации атома и полного спина при радиационном переходе (его оператор не действует на спиновые переменные), устанавли-

ливаем приближенную закономерность: для $N_2 \leq 2l_2 + 1$ спектр содержит одну группу линий с $S = \tilde{S}_2 - 1/2$, а при $N_2 > 2l_2 + 1$ появляется вторая группа линий с $S = \tilde{S}_2 + 1/2$.

Важной характеристикой спектра излучения является его средняя энергия. Если принять предположение, что все состояния начальной конфигурации заселены одинаково, то средняя энергия зависит лишь от характеристик атома и имеет определение:

$$\bar{E}_e(K-K') = \frac{\sum_{\beta\gamma} [\langle \beta | H | \beta \rangle - \langle \gamma | H | \gamma \rangle] W_{\beta\gamma}}{\sum_{\beta\gamma} W_{\beta\gamma}} \quad (\beta \in K, \gamma \in K'), \quad (31)$$

где H — гамильтониан атома; $W_{\beta\gamma}$ — вероятность радиационного перехода $\beta \rightarrow \gamma$.

Средняя энергия спектра излучения отличается от разности средних энергий начальной и конечной конфигураций на величину, называемую сдвигом спектра:

$$\delta E_e(K-K') = \bar{E}_e(K-K') - [\bar{E}(K) - \bar{E}(K')]. \quad (32)$$

В приближении ХФ-ср, заменяя содержащийся в $W_{\beta\gamma}$ энергетический множитель его средним значением для данных конфигураций K и K' , суммирование по β, γ в (31) можно выполнить в общем случае методом вторичного квантования [40]. Сдвиг спектра определяется лишь электростатическим взаимодействием между оболочками, участвующими в переходе:

$$\begin{aligned} \delta E_e(K_0 n_1 l_1^{N_1} n_2 l_2^{N_2} - K_0 n_1 l_1^{N_1+1} n_2 l_2^{N_2-1}) = \\ = \frac{1}{(4l_1+1)(4l_2+1)} \sum_{k>0} \left\{ \begin{matrix} l_1 & l_1 & k \\ l_2 & l_2 & t \end{matrix} \right\} \langle l_1 \| C^{(k)} \| l_1 \rangle \langle l_2 \| C^{(k)} \| l_2 \rangle \times \\ \times [-N_1(4l_2+2-N_2)F_i^k(n_1 l_1, n_2 l_2) + (N_2-1)(4l_1+1-N_1)F_f^k(n_1 l_1, n_2 l_2)] + \\ + \frac{1}{(4l_1+1)(4l_2+1)} \sum_k \left[\frac{2}{3} \delta(k, t) - \frac{1}{2(2l_1+1)(2l_2+1)} \right] \langle l_1 \| C^{(k)} \| l_2 \rangle^2 \times \\ \times [N_1(4l_2+2-N_2)G_i^k(n_1 l_1, n_2 l_2) - (N_2-1)(4l_1+1-N_1)G_f^k(n_1 l_1, n_2 l_2)]. \quad (33) \end{aligned}$$

Индексы i, f у интегралов указывают, что они рассчитываются с волновыми функциями соответственно начальной или конечной конфигураций. K_0 — любые оболочки, не участвующие в переходе, t — ранг оператора перехода. Сдвиг равен нулю только при $N_1 = 4l_1 + 1, N_2 = 4l_2 + 2$.

Радиационные переходы с участием электронов глубоких внутренних оболочек существенно зависят от релятивистских эффектов. Они влияют на спектр излучения следующим образом [245, 162]:

— возрастанием энергии перехода, которая входит в выражение для интенсивности линии в четвертой степени;

— изменением волновых функций, относительно которых вычисляется матричный элемент оператора перехода;

— изменением оператора перехода и гамильтониана атома (это, в частности, объясняет существование линий, запрещенных в релятивистском приближении).

Рентгеновский спектр излучения, возникающий в глубоких внутренних оболочках с одной вакансией, достаточно хорошо описывается одноконфигурационным методом Дирака—Фока при учете для энергии перехода релятивистских и квантово-электродинамических эффектов более высокого порядка в первом порядке теории возмущений [246, 247, 162].

В значительно меньшей степени решены вопросы учета в рентгеновских спектрах корреляционных эффектов, роль которых особенно возрастает для переходов с участием электронов внешних и субвалентных оболочек.

Операторы радиационных переходов являются операторами одноэлектронного типа, но вследствие корреляций между электронами возможны также двухэлектронные однофотонные переходы. Например, сильное смешивание конфигураций с вакансией с конфигурациями дискретного спектра типа (3.40) приводит к появлению интенсивных групп спутных линий в спектрах инертных газов [248, 249], переходных [113, 161] и других элементов.

Двухэлектронные однофотонные переходы разделяются на несколько типов.

Радиационный оже-эффект: при распаде возбужденного состояния атома с вакансией из него вылетают фотон и электрон [250]. Такие переходы возможны из автоионизационных уровней вследствие смешивания конфигураций дискретного и непрерывного спектров или стряхивания атома при радиационном переходе. Иногда к радиационному оже-эффекту относятся и переходы с возбуждением электрона в дискретное состояние, хотя чаще такие переходы называются двухэлектронными радиационными переходами.

$K_{\alpha\alpha}$ ($KK—LL$), $K_{\alpha\beta}$ ($KK—LM$) и подобные им переходы: две вакансии во внутренней оболочке заполняются двумя электронами с вылетом одного фотона [251, 252].

KL^N — переходы двухэлектронного радиационного перестраивания $1s^{-1}2p^{-q} \rightarrow 2s^{-2}2p^{-q+1}$, которые возможны в результате смешивания конфигураций $2p^{-q-1}$ и $2s^{-2}2p^{-q+1}$ [154].

В случае радиационного оже-эффекта энергия перехода, равная энергии соответствующего оже-перехода, может различным образом распределяться между фотоном и электроном:

$$\hbar\omega + \varepsilon = E(a^{-1}) - E(b^{-1}c^{-1}) = E_A(a^{-1} \rightarrow b^{-1}c^{-1}), \quad (34)$$

поэтому возникающий спутник представляет собой широкий наплыв с низкоэнергетической стороны от линий основного спектра. Коротковолновый край спутника соответствует энергии фотона $\hbar\omega_{\max} = E_A$. Вероятность двухэлектронного перехода, происходяще-

го без изменения орбитального квантового числа одного переходящего электрона, получается неравной нулю и при использовании одноконфигурационных не ортогональных между собой волновых функций обоих состояний. Это соответствует модели встряски: радиационный переход одного электрона создает внезапное возмущение поля в атоме, в результате которого другой электрон возбуждается в дискретный или непрерывный спектр [250, 186, 235]. Возмущение можно считать внезапным только в том случае, если переход происходит во внутренних оболочках, а возбуждается электрон из внешнего слоя. С большим успехом модель встряски была применена для интерпретации сателлитов кратной ионизации K -серии в легких атомах [253, 236]. Эти сателлиты объясняются переходами в ионах, содержащих дополнительную вакансию в L -слое, которая возникает вследствие внезапного возмущения атома при образовании первичной вакансии.

Основной метод, используемый для расчета вероятностей и энергий двухэлектронных однофотонных переходов в атомах с открытыми оболочками, — метод взаимодействия конфигураций [250, 113, 161]. Для более простых конфигураций применяются различные варианты теории возмущений [254, 255].

Диаграммный метод теории возмущений, использующий спектральную функцию и собственную энергию вакансии, удобен для расчета формы линий спектра излучения. Он позволяет также обобщить описание спектра с учетом связи между процессами возникновения возбужденного состояния и его радиационного распада, т. е. рассматривать фотоионизацию и излучение атома как единый процесс [256]. Такое уточнение может быть существенным, если фотоионизация происходит вблизи порога и медленный фотоэлектрон влияет на излучающий атом или время релаксации иона имеет тот же порядок величины, как и время жизни возбужденного состояния, а также для описания резонансной флуоресценции при возбуждении атома квазимонохроматическими лучами с энергией, приближенно равной энергии перехода [257].

Согласно разд. 3.1 и 6.2, корреляции в состоянии атома с вакансией могут быть учтены путем замены в диаграмме рассматриваемого процесса вакантной линии утолщенной квазичастичной линией. Собственная энергия вакансии $\Sigma_a(E)$ находится суммированием ряда диаграмм, получающихся при вставлении в линию вакансии фрагментов, описывающих различные возбуждения. В разд. 3 принималась во внимание только часть собственной энергии, создаваемая нерadiационными возбуждениями или флуктуациями. Для глубокой внутренней вакансии необходимо также учитывать радиационную часть собственной энергии $\Sigma_a^r(E)$, соответствующую испусканию и последующему поглощению фотона. Она в низшем порядке изображается диаграммой a на рис. 19, вклад которой равен [230]:

$$\Sigma_a^r(E) = - \sum_b \frac{|g_{ab}(\omega_x)|^2}{-E - \hbar\omega_x + \varepsilon_b + i\eta}, \quad (35)$$

где $g_{ab}(\omega_x)$ — величина, характеризующая электрон-фотонное взаимодействие. В дипольном приближении она имеет выражение

$$g_{ab}(\omega_x) \sim (\omega_x)^{1/2} \langle a | d^{(1)} | b \rangle. \quad (36)$$

Единый процесс фотоионизации атома и его спонтанного излучения описывается обобщенным сечением фотоионизации:

$$\frac{d\sigma_{a,b}(\omega_x, \omega)}{d\omega_x} \sim \int |M_{ab}(\varepsilon_1, \omega_x, \omega)|^2 \delta(\varepsilon_1 + \hbar\omega_x - \varepsilon_b - \hbar\omega) d\varepsilon_1, \quad (37)$$

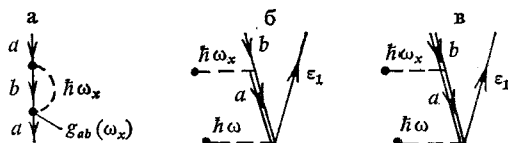


Рис. 19. Диаграммы низшего порядка для радиационной части собственной энергии вакансии (а), а также для амплитуды единого процесса фотоионизации и излучения фотона $\hbar\omega_x$ при использовании одной (б) или двух (в) квазичастичных линий

где ω — частота поглощаемого, ω_x — излучаемого фотонов; ε_1 — энергия фотоэлектрона; M_{ab} — амплитуда процесса. В случае, когда первичная вакансия считается взаимодействующей, M_{ab} изображается диаграммой б на рис. 19 и имеет выражение:

$$M_{ab}(\varepsilon_1, \omega_x, \omega) = - \frac{\langle a | d^{(1)} | b \rangle \langle \varepsilon_1 | d^{(1)} | a \rangle}{-\varepsilon_1 + \varepsilon_a + \hbar\omega + \Sigma_a(\varepsilon_1 - \hbar\omega)}. \quad (38)$$

При подстановке (38) в (37) и введении спектральной функции $A_a(E)$ (3.14) дифференциальное сечение поглощения фотона $\hbar\omega$ электроном в состоянии a и последующего излучения фотона в интервале энергии $\hbar\omega_x$, $\hbar(\omega_x + d\omega_x)$ с образованием вакансии в состоянии b принимает вид [230]:

$$\frac{d\sigma_{ab}(\omega_x, \omega)}{d\omega_x} \sim |\langle \varepsilon_b - \hbar\omega_x + \hbar\omega | d^{(1)} | a \rangle|^2 A_a(\varepsilon_b - \hbar\omega_x) \frac{\pi |\langle a | d^{(1)} | b \rangle|^2}{\text{Im} \Sigma_a(\varepsilon_b - \hbar\omega_x)}. \quad (39)$$

В общем случае, если конечную вакансию тоже считать взаимодействующей, как и начальную, δ -функцию в (37) следует заменить, согласно (3.15), второй спектральной функцией и сечение представлять их сверткой:

$$\frac{d\sigma_{ab}(\omega_x, \omega)}{d\omega_x} \sim \int |\langle \varepsilon_1 | d^{(1)} | a \rangle|^2 \frac{\pi |\langle a | d^{(1)} | b \rangle|^2}{\text{Im} \Sigma_a(\varepsilon_1 - \hbar\omega)} \times \\ \times A_a(\varepsilon_1 - \hbar\omega) A_b(\varepsilon_1 - \hbar\omega + \hbar\omega_x) d\varepsilon_1. \quad (40)$$

Обобщение этого метода на конфигурации с открытыми оболочками связано с некоторыми трудностями теоретического и расчетного характера.

Сложная спутанная структура рентгеновских спектров свободных атомов, даже инертных газов с заполненными оболочками [239, 249], обуславливается не только межэлектронными корре-

лящими, но также различными нерадиационными и радиационными процессами, влияющими на заселенности возбужденных уровней. Таким образом, детальная интерпретация спектра требует рассмотрения всего каскада процессов, происходящих при взаимодействии атома с налетающей частицей и последующей перестройке атома [258, 248].

8. ОЖЕ-СПЕКТРЫ

Оже-переходами называются автоионизационные переходы из высоковозбужденных состояний атомов, содержащих внутреннюю вакансию. Это основной процесс спонтанного девозбуждения атомов с вакансией, за исключением самых глубоких *K*- и *L*-вакансий в тяжелых атомах, где полная вероятность оже-распада состояния меньше вероятности радиационного распада. А в случае вакансий в легких атомах и в субвалентных оболочках тяжелых атомов (при энергии перехода меньше 5—10 кэВ [9, 259]) оже-переходы становятся доминирующим каналом спонтанного девозбуждения атомов.

В разд. 8.1 дается общее представление об оже-переходах в атомах и их классификация. Далее рассматривается широко используемое приближение — описание оже-спектров в первом порядке теории возмущений (разд. 8.2) — и обсуждаются возможности уточнения этого приближения путем учета корреляционных эффектов, а также связи между оже-переходом и предшествующим процессом создания возбужденного состояния (разд. 8.3).

8.1. Оже-переходы в атомах

Согласно разд. 2.4, волновая функция автоионизационного состояния представляет собой суперпозицию волновых функций дискретного и непрерывного спектров. Вследствие примеси функции континуума с той же энергией возбужденное состояние не является локализованным — с течением времени оно спонтанно безрадиационным путем переходит в состояние континуума. Взаимодействие дискретного состояния с континуумом или их смешивание определяется матричным элементом гамильтониана относительно волновых функций этих состояний. Поскольку состояние с вакансией отличается от конечного состояния системы ион+свободный электрон квантовыми числами двух электронов, то оже-переходы обычно определяются основным взаимодействием двух-электронного типа — электростатическим взаимодействием между электронами. Один электрон заполняет вакансию, а энергия перехода передается этим взаимодействием другому электрону, который вылетает из атома как свободный оже-электрон. Однако этот процесс не является внутренним фотоэффектом — энергия переносится не реальным, а виртуальным фотоном [4]. Из-за антисимметрич-

ти волновой функции атома в принципе нельзя установить, из какой оболочки или подоболочки электрон перешел в свободное состояние и какой электрон вылетел из атома.

В обозначении оже-переходов сначала указывается подоболочка, в которой находилась первичная вакансия, а затем — подоболочки, в которых образовались вакансии в конечном состоянии (например, KL_1L_2 , $M_{4,5}O_{2,3}O_{2,3}$ или $M_{4,5}O_{2,3}^2$). Отдельная линия спектра характеризуется термом конечного состояния с двумя вакансиями ($M_4O_1O_{2,3}^3P_1$). В случае оже-переходов с участием открытых оболочек вместо традиционного обозначения часто указываются начальное и конечное состояния атома. Совокупность оже-линий, соответствующих тем же трем вакансиям, называется группой спектра (или часто сокращенно — спектром: KL_1L_2 -оже-спектр), а соответствующих первичной вакансии в одном и том же слое — серией оже-спектра (K -серия, L -серия и т. д.).

В частном случае, когда первичная вакансия и одна из вторичных вакансий принадлежат одному и тому же слою, оже-переходы называются переходами Костера—Кронига ($L_1L_2M_{2,3}$).

Если переход происходит в одном слое (все три подоболочки имеют одинаковое главное квантовое число), то имеем переход супер-Костера—Кронига ($N_{2,3}N_{4,5}^2$). Вследствие более сильного перекрывания волновых функций с одинаковым n вероятность переходов супер-Костера—Кронига больше вероятности переходов Костера—Кронига, а последних — больше, чем обычных оже-переходов.

Энергия оже-электрона не зависит от энергии частицы, создавшей первичную вакансию, и, согласно закону сохранения энергии, равна разности энергий иона в начальном и конечном состояниях:

$$\epsilon_A = E(a^{-1}) - E(b^{-1}c^{-1}), \quad (1)$$

где a^{-1} , b^{-1} , c^{-1} — любые вакансии, для которых оже-переход разрешен энергетически, т. е. $\epsilon_A > 0$.

Энергию оже-электрона можно выразить через энергии связи электронов, участвующих в переходе:

$$\begin{aligned} \epsilon_A &= [E(a^{-1}) - E] - [E(b^{-1}) - E] - [E(b^{-1}c^{-1}) - E(b^{-1})] = \\ &= I_a - I_b - I_c(b^{-1}) = I_a - I_c - I_b(c^{-1}). \end{aligned} \quad (2)$$

Здесь $I_c(b^{-1})$ — энергия связи электрона в подоболочке c при наличии вакансии b^{-1} . Если b^{-1} — внутренняя вакансия, а c^{-1} — внешняя (но не в валентной оболочке, см. разд. 3.1), то $I_c(b^{-1})$ приближенно можно заменить энергией связи электрона подоболочки c в атоме с зарядом ядра $Z+1$:

$$\epsilon_A \approx I_a(Z) - I_b(Z) - I_c(Z+1). \quad (3)$$

Вместо (3) часто используются более точные полуэмпирические формулы [260, 162]. Например, в [261] при составлении таблиц энергий оже-линий применялось выражение

$$\varepsilon_A = I_a(Z) - \frac{1}{2} [I_b(Z) + I_b(Z+1)] - \frac{1}{2} [I_c(Z) + I_c(Z+1)]. \quad (4)$$

В полуэмпирическое выражение для ε_A могут быть включены релаксационные и релятивистские поправки [262].

Энергия оже-перехода между различными слоями, как и энергия рентгеновского перехода, растет с увеличением заряда ядра, хотя из-за наличия в (1) энергии состояния с двумя вакансиями ε_A не является столь простой функцией от Z , как зависимость по закону Мозли. В действительности ε_A определяется эффективным зарядом ядра, и ее рост для данного перехода в ряду атомов постепенно замедляется [261]. В случае переходов Костера—Крони-га — при равных главных квантовых числах электронов — ε_A с некоторого Z начинает уменьшаться, что приводит к их энергетическому запрету в более тяжелых атомах [10, 8].

Оже-переход, как и радиационный переход, можно описывать на языке вакансий: в начальном состоянии имеется вакансия во внутренней оболочке и в непрерывном спектре (она потом заполняется оже-электроном), а в конечном состоянии — две другие вакансии. Электростатическое взаимодействие двух вакансий эквивалентно взаимодействию двух электронов. Это позволяет для описания оже-переходов во внутренних заполненных оболочках использовать простую модель двух вакансий или двух электронов, участвующих в оже-переходе. Линии оже-спектра, которые описываются этой моделью, называются диаграммными или нормальными линиями. Нарушение двухчастичной модели и появление сателлитных линий в спектрах свободных атомов определяются следующими основными причинами:

1. Участием в оже-переходе электронов открытых оболочек или их сильным взаимодействием с переходящими электронами.

2. Дополнительной ионизацией или возбуждением атомов при образовании начальной вакансии.

3. Корреляционными эффектами в начальном или конечном состоянии.

Вследствие корреляционных эффектов возможны многочастичные оже-переходы.

Трехэлектронный оже-переход (гиперсателлит, сдвоенный или половинный оже-эффект) — в начальном состоянии имеются две вакансии, которые заполняются двумя электронами, а энергия перехода передается одному оже-электрону [251, 135, 263].

Двойной оже-эффект — один электрон переходит в свободное состояние, а из атома вылетают два

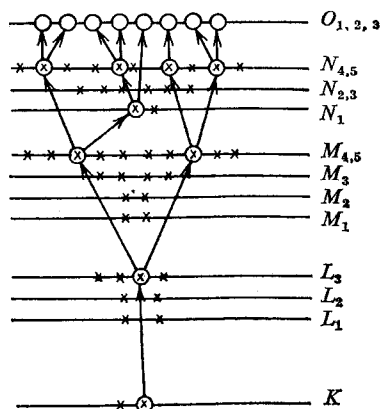


Рис. 20. Каскад оже-переходов, возникающих при образовании K -вакансии в Хе. $\times$ — электроны, $\circ$ — вакансии, $\otimes$ — вакансии, впоследствии заполняемые электронами

оже-электрона (или один вылетает, а другой возбуждается) [250, 159].

Радиационный оже-переход — при распаде состояния с вакансией из атома вылетают электрон и фотон (см. разд. 7.2).

В результате нерадиационного заполнения вакансии наибольшую вероятность быть удаленными из атома (если это не запрещено энергетически) имеют электроны соседних, сильнее всего взаимодействующих с вакансией оболочек. Следовательно, ион, образующийся в результате оже-перехода, обычно тоже находится в возбужденном состоянии — содержит две вакансии в оболочках с меньшей энергией связи — и возможно девозбуждение атома путем последующих оже- или радиационных переходов. Серия нерадиационных переходов, происходящих после образования вакансии в глубокой оболочке, называется оже-каскадом (рис. 20). При этом степень ионизации атома быстро возрастает вследствие обычного, а также двойного оже-эффекта или встряски атома при оже-переходах. Таким образом, многоэлектронный атом, содержащий вакансию в глубокой оболочке, может оказаться даже двадцатикратно и более ионизированным [9, 264].

8.2. Оже-спектры многоэлектронных атомов

Если имеется квазидискретное состояние атома γ , взаимодействующее с континуумом, в котором оно находится, то вероятность нерадиационного распада этого состояния в единицу времени на ион в состоянии γ' и свободный электрон с энергией ϵ , согласно (2.104), равна:

$$W_A(\gamma \rightarrow \gamma' \epsilon \gamma'') = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \gamma' \epsilon \gamma'' | H | \gamma \rangle|^2, \quad (5)$$

где γ'' обозначает остальные квантовые числа электрона, а также общей системы.

Переход возможен лишь между состояниями системы с одинаковой энергией, поэтому ϵ определяется соотношением

$$\epsilon = E(\gamma) - E(\gamma'). \quad (6)$$

Волновая функция оже-электрона в (5) нормирована по шкале энергии, в этом случае плотность состояний непрерывного спектра равна единице [135]; при использовании иной нормировки выражение (5) должно умножаться на $\rho(\epsilon)$ — число состояний в интервале, равном единице энергии, с которой измеряется ϵ в $P_{ei}(r)$. Кроме того, если волновые функции атома и иона находятся путем независимых вариаций, например, как решения уравнений Хартри—Фока для соответствующих конфигураций, то следует использовать более общую формулу для вероятности оже-перехода (2.105). Итак,

$$W_A(\gamma \rightarrow \gamma' \epsilon \gamma'') = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \gamma' \epsilon \gamma'' | (H - E) | \gamma \rangle|^2 \rho(\epsilon), \quad (7)$$

где E — энергия начального автоионизационного уровня. Это выражение опирается на следующие основные предпосылки:

1. Образование возбужденного состояния и оже-переход являются независимыми процессами.
2. Автоионизационный уровень удален от других уровней одинаковой симметрии и его взаимодействие с непрерывным спектром можно рассматривать как изолированный резонанс.
3. Спектроскопический фактор начальной вакансии (3.18) приближенно равен единице.

Возможности уточнения этой модели будут рассмотрены в разд. 8.3.

Практически при расчете оже-спектров делаются дополнительные упрощения: в (7) опускается член с E , как и небольшие поправки к матричному элементу оператора H из-за неортогональности волновых функций, а в гамильтониане оставляется лишь оператор двухэлектронного типа. В нерелятивистском приближении обычно учитывается лишь оператор электростатического взаимодействия между электронами, так как основная часть спин-орбитального взаимодействия имеет одноэлектронный характер. Двухэлектронные взаимодействия «спин—чужая орбита» и «спин—спин» даже для тяжелых атомов становятся существенными лишь в случаях, если оже-переходы из-за электростатического взаимодействия запрещены.

Волновую функцию оже-электрона удобно нормировать на единичную плотность потока электронов (1.162). Тогда $q(\epsilon) = (2\pi)^{-1}$ [135] и с учетом вышеуказанных упрощений вероятность оже-перехода принимает вид

$$W_A(\gamma \rightarrow \gamma' \epsilon \gamma'') = \hbar^{-1} |\langle \gamma' \epsilon \gamma'' | H^e | \gamma \rangle|^2. \quad (8)$$

Это выражение (формула Вентцеля) получается также исходя из золотого правила Ферми в первом порядке теории возмущений, если автоионизацию рассматривать как переход, происходящий под действием постоянного возмущения [56]. Оператор возмущения представляет собой разность между полным гамильтонианом многоэлектронного атома H и модельным гамильтонианом нулевого приближения H_0 . Обычно H_0 является оператором одноэлектронного типа (как например, гамильтониан Хартри—Фока), поэтому его, как и остальную одноэлектронную часть H , можно опустить в амплитуде перехода, тогда, учитывая лишь основное электростатическое взаимодействие между электронами, приходим к (8). Следует отметить, что и в (7) вклад гамильтониана нулевого приближения компенсируется соответствующей частью члена, содержащегося в E .

Аналогичное (8) выражение для вероятности оже-перехода в релятивистском приближении (формула Мюллера) получается при использовании релятивистского двухэлектронного оператора

(1.171) или его аппроксимации суммой кулоновского и брейтовского (1.172) операторов:

$$W_A(\gamma \rightarrow \gamma' \varepsilon \gamma'') = \hbar^{-1} |(\gamma' \varepsilon \gamma'' | (H^e + H^B) | \gamma)|^2. \quad (9)$$

Формулы (8) и (9) представляют основные широко используемые приближения для расчета вероятностей оже-переходов.

Матричные элементы, содержащиеся в правых частях (8) и (9), определяют правила отбора для оже-переходов. Так как оператор перехода является скаляром (в отличие от оператора радиационного перехода), то оже-переход возможен лишь с сохранением полного момента системы J , а вероятность не зависит от проекции этого момента. Оператор является четным, поэтому четность системы должна сохраняться, тогда орбитальные моменты участвующих в переходе атомных электронов l_1, l_2, l_3 , а также оже-электрона l удовлетворяют условие:

$$-1)^{l_1+l_2+l_3+l} = 1. \quad (10)$$

В нерелятивистском приближении значения орбитального и полного моментов свободного электрона ограничены условиями неисчезновения одноэлектронных субматричных элементов оператора сферической функции и $3nj$ -коэффициентов. Эти условия не являются жесткими, поэтому оже-переходы из-за электростатического взаимодействия оказываются запрещенными лишь в достаточно редких случаях, в основном — по полному спину системы. Подобная ситуация имеет место и в релятивистском приближении.

Наличие внешней открытой оболочки и ее взаимодействие с вакансиями, участвующими в переходе, более важны для переходов в субвалентных и внешних оболочках, где пригодно нерелятивистское приближение, поэтому для описания оже-переходов между сложными конфигурациями с открытыми оболочками будем использовать выражение (8).

Поскольку матричный элемент оператора H^e диагонален по проекциям полного момента начального и конечного состояний и не зависит от них, то вероятность перехода между состояниями равна вероятности перехода между уровнями. С учетом скалярности и эрмитовости оператора имеем:

$$\begin{aligned} W_A(K\gamma J \rightarrow K'\gamma' J' \varepsilon l J) &= W_A(K\gamma JM \rightarrow K'\gamma' J' \varepsilon l J M) = \\ &= \hbar^{-1} |\langle K'\gamma' J' \varepsilon l J | H^e | K\gamma J \rangle|^2 = \hbar^{-1} |\langle K\gamma J | H^e | K'\gamma' J' \varepsilon l J \rangle|^2. \end{aligned} \quad (11)$$

Моменты иона и оже-электрона связаны между собой Jj -связью, так как это позволяет использовать для иона волновые функции промежуточной связи.

Вероятность образования иона $K'\gamma' J'$ в результате оже-перехода получается путем суммирования (11) по моментам оже-электрона l и j :

$$W_A(K\gamma J \rightarrow K'\gamma' J' \varepsilon) = \hbar^{-1} \sum_{jl} |\langle K\gamma J | H^e | K'\gamma' J' \varepsilon l J \rangle|^2. \quad (12)$$

Если в начальной конфигурации содержится лишь одна вакансия, а другие оболочки заполнены, то межконфигурационный матричный элемент оператора H^e с точностью до простых множителей равен двухэлектронному матричному элементу и вероятность имеет выражение:

$$W_A(n_1 l_1 j_1^{-1} \rightarrow n_2 l_2 j_2^{-1} n_3 l_3 j_3^{-1} J_0 \varepsilon l j) = \hbar^{-1} [J_0] [J_1]^{-1} |\langle n_2 l_2 j_2 n_3 l_3 j_3 J_0 | h^e | n_1 l_1 j_1 \varepsilon l j J_0 \rangle|^2. \quad (13)$$

Пусть в конечной конфигурации между вакансиями имеет место LS -связь. Тогда вероятность, усредненная по состояниям начальной вакансии и просуммированная по j свободного электрона, тоже выражается через двухэлектронный матричный элемент в LS -связи:

$$W_A(n_1 l_1^{-1} \rightarrow n_2 l_2^{-1} n_3 l_3^{-1} L_0 S_0 \varepsilon l) = \hbar^{-1} \frac{(2L_0+1)(2S_0+1)}{4l_1+2} |\langle n_2 l_2 n_3 l_3 L_0 S_0 | h^e | n_1 l_1 \varepsilon l L_0 S_0 \rangle|^2. \quad (14)$$

Формулы для вероятности оже-перехода в случае сложных электронных конфигураций получаются по методике, изложенной в гл. 1. Общие выражения для конфигураций с любым числом оболочек (рассматриваются вакансии, а не электроны) приведены в [265]. Здесь ограничимся практически более важными случаями переходов из начальной конфигурации, содержащей одну вакансию и дополнительно одну открытую оболочку [266].

При расчетах вероятностей переходов в промежуточной связи важна не только абсолютная величина, но и фаза матричного элемента, поэтому формулы будем приводить не для вероятностей, а для матричных элементов.

Наиболее простой вид, удобный для расчетов в промежуточной связи, матричный элемент приобретает в LS -связи (главные квантовые числа здесь и далее ради краткости будем опускать):

1) открытая оболочка, участвующая в оже-переходе:

$$\begin{aligned} & \langle l_1^{4l_1+1} l_2^{4l_2+2} l_3^{N_3} \gamma_3 L_3 S_3 LS | H^e | l_1^{4l_1+2} l_2^{4l_2+1} l_3^{N_3-1} \gamma'_3 L'_3 S'_3 (L_0 S_0) \varepsilon LS \rangle = \\ & = (-1)^{l_1+l_2} \sqrt{N_3} [L_3, S_3, L_0, S_0]^{1/2} (l_3^{N_3-1} \gamma'_3 L'_3 S'_3 l_3 \| l_3^{N_3} \gamma_3 L_3 S_3) \times \\ & \times \sum_{L_0' S_0'} (-1)^{L_0'+S_0'} [L_0', S_0'] \langle l_2 l_3 L_0' S_0' | h^e | l_1 \varepsilon l L_0' S_0' \rangle \times \\ & \times \left\{ \begin{matrix} l_1 & L_3 & L \\ L_0 & l & L_0' \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} \frac{1}{2} & S_3 & S \\ S_0 & \frac{1}{2} & S_0' \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} L'_3 & l_3 & L_3 \\ L_0' & L_0 & l_2 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} S'_3 & \frac{1}{2} & S_3 \\ S_0' & S_0 & \frac{1}{2} \end{matrix} \right\}, \quad (15) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \langle l_1^{4l_1+1} l_2^{N_2} \gamma_2 L_2 S_2 LS | H^e | l_1^{4l_1+2} l_2^{N_2-2} \gamma'_2 L'_2 S'_2 \varepsilon LS \rangle = \\ & = (-1)^{L_1+S_1+L'_1+S'_1+N_1} \left[\frac{N_2(N_2-1)}{2} \right]^{1/2} \sum_{L_0 S_0} [L_0, S_0, L_2, S_2]^{1/2} \times \end{aligned}$$

$$\times (l_2^{N_2-2} \gamma'_2 L'_2 S'_2 l_2^2 L_0 S_0 \| l_2^{N_2} \gamma_2 L_2 S_2) \begin{Bmatrix} L_2 & L_0 & L'_2 \\ l & L & l_1 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} S_2 & S_0 & S'_2 \\ \frac{1}{2} & S & \frac{1}{2} \end{Bmatrix} \times \\ \times \langle l_2^2 L_0 S_0 | h^e | l_1 \varepsilon l L_0 S_0 \rangle; \quad (16)$$

2) пассивная открытая оболочка:

$$\langle l_1^{4l_1+1} l_2^{4l_2+2} l_3^{N_3} \gamma_3 L_3 S_3 LS | H^e | l_1^{4l_1+2} l_2^{4l_2} \gamma_2 L_2 S_2 l_3^{N_3} \gamma'_3 L'_3 S'_3 (L_0 S_0) \varepsilon l LS \rangle = \\ = \delta(\gamma_3 L_3 S_3, \gamma'_3 L'_3 S'_3) (-1)^{L_0-S_0+L_3-S_3+N_3} \times \\ \times \sqrt{4l_2+1} [l_2, L_0, S_0]^{1/2} (l_2^{4l_2} \gamma_2 L_2 S_2 l_2^2 L_2 S_2 \| l_2^{4l_2+2}) \times \\ \times \begin{Bmatrix} l_1 & L & L_3 \\ L_0 & L_2 & l \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} \frac{1}{2} & S & S_3 \\ S_0 & S_2 & \frac{1}{2} \end{Bmatrix} \langle l_2^2 L_2 S_2 | h^e | l_1 \varepsilon l L_2 S_2 \rangle, \quad (17)$$

$$\langle l_1^{4l_1+1} l_2^{4l_2+2} l_3^{4l_3+2} l_4^{N_4} \gamma_4 L_4 S_4 LS | H^e | \\ | l_1^{4l_1+2} l_2^{4l_2+1} l_3^{4l_3+1} (L_0 S_0) l_4^{N_4} \gamma'_4 L'_4 S'_4 (L'_0 S'_0) \varepsilon l LS \rangle = \\ = \delta(\gamma_4 L_4 S_4, \gamma'_4 L'_4 S'_4) (-1)^{L_0+S_0+L'_0+S'_0+L_4+S_4+N_4+1} \times \\ \times [L_0, S_0, L'_0, S'_0]^{1/2} \begin{Bmatrix} l_1 & L & L_4 \\ L'_0 & L_0 & l \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} \frac{1}{2} & S & S_4 \\ S'_0 & S_0 & \frac{1}{2} \end{Bmatrix} \times \\ \times \langle l_2 l_3 L_0 S_0 | h^e | l_1 \varepsilon l L_0 S_0 \rangle. \quad (18)$$

Переход в конечной конфигурации к Jj -связи между ионом и оже-электроном осуществляется путем умножения матричного элемента на матрицу преобразования:

$$\langle K \gamma L S J | H^e | K' \gamma' L' S' J' \varepsilon l j J \rangle = \\ = [L, S, j, J']^{1/2} \begin{Bmatrix} L' & l & L \\ S' & \frac{1}{2} & S \\ J' & j & J \end{Bmatrix} \langle K \gamma L S J | H^e | K' \gamma' L' S' \varepsilon l L S J \rangle. \quad (19)$$

Суммирование по LS исчезает из-за диагональности матричного элемента относительно этих квантовых чисел.

В JJ -связи выражения (15)–(18) заменяются следующими:

$$\langle l_1^{4l_1+1} j_1 l_2^{4l_2+2} l_3^{N_3} \gamma_3 L_3 S_3 J_3 J | H^e | l_1^{4l_1+2} l_2^{4l_2+1} j_2 l_3^{N_3-1} \gamma'_3 L'_3 S'_3 J'_3 (J_0) \varepsilon l j J \rangle = \\ = \sum_{J_3} (-1)^{J_1+J_2+1} \sqrt{N_3} [j_3, L_3, S_3, J_3, J'_3, J_0]^{1/2} \times$$

$$\times (l_3^{N_3} \gamma_3 L_3 S_3 \| l_3^{N_3-1} \gamma'_3 L'_3 S'_3 l_3) \begin{Bmatrix} L'_3 & l_3 & L_3 \\ S'_3 & \frac{1}{2} & S_3 \\ J'_3 & j_3 & J_3 \end{Bmatrix} \sum_{J'_0} (-1)^{J'_0} [J'_0] \times$$

$$\times \left\{ \begin{matrix} J'_3 & j_3 & J_3 \\ J'_0 & J_0 & j_2 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} j_1 & J_3 & J \\ J_0 & j & J'_0 \end{matrix} \right\} \langle l_2 j_2 l_3 j_3 J'_0 | h^e | l_1 j_1 \varepsilon l j J'_0 \rangle, \quad (20)$$

$$\begin{aligned} & \langle l_1^{4l_1+1} j_1 l_2^{N_2} \gamma_2 L_2 S_2 J_2 J | H^e | l_1^{4l_1+2} l_2^{N_2-2} \gamma'_2 L'_2 S'_2 J'_2 \varepsilon l j J \rangle = \\ & = (-1)^{-J_2+J_1+N_2} \left[\frac{N_2(N_2-1)}{2} \right]^{1/2} [L_2, S_2, J_2, J_2]^{1/2} \sum_{L_0 S_0 J_0} (-1)^{J_0} [J_0] \times \\ & \times (l_2^{N_2} \gamma_2 L_2 S_2 \| l_2^{N_2-2} \gamma'_2 L'_2 S'_2 l_2^2 L_0 S_0) \left\{ \begin{matrix} L'_2 & L_0 & L_2 \\ S'_2 & S_0 & S_2 \\ J'_2 & J_0 & J_2 \end{matrix} \right\} \times \\ & \times \left\{ \begin{matrix} J'_2 & J_0 & J_2 \\ j_1 & J & j \end{matrix} \right\} \langle l_2^2 L_0 S_0 J_0 | h^e | l_1 j_1 \varepsilon l j J_0 \rangle, \end{aligned} \quad (21)$$

$$\begin{aligned} & \langle l_1^{4l_1+1} j_1 l_2^{4l_2+2} l_3^{4l_3+2} l_4^{N_4} \gamma_4 L_4 S_4 J_4 J | H^e | \\ & | l_1^{4l_1+2} l_2^{4l_2+1} j_2 l_3^{4l_3+1} j_3 (J_0) l_4^{N_4} \gamma'_4 L'_4 S'_4 J'_4 (J'_0) \varepsilon l j J \rangle = \\ & = \delta(\gamma_4 L_4 S_4 J_4, \gamma'_4 L'_4 S'_4 J'_4) (-1)^{J_0+J'_0+J_4+N_4+1} [J_0, J'_0]^{1/2} \times \\ & \times \left\{ \begin{matrix} j_1 & J_0 & j \\ J'_0 & J & J_4 \end{matrix} \right\} \langle l_2 j_2 l_3 j_3 J_0 | h^e | l_1 j_1 \varepsilon l j J_0 \rangle, \end{aligned} \quad (22)$$

$$\begin{aligned} & \langle l_1^{4l_1+1} j_1 l_2^{4l_2+2} l_3^{N_3} \gamma_3 L_3 S_3 J_3 J | H^e | l_1^{4l_1+2} l_2^{4l_2} \gamma_2 L_2 S_2 J_2 l_3^{N_3} \gamma_3 L_3 S_3 J_3 (J_0) \varepsilon l j J \rangle = \\ & = (-1)^{J_2-J_3-J_0+N_3} [L_2, S_2]^{-1/2} \sqrt{4l_2+1} [J_2, J_0, l_2]^{1/2} \times \\ & \times (l_2^{4l_2} \gamma_2 L_2 S_2 l_2^2 L_2 S_2 \| l_2^{4l_2+2}) \left\{ \begin{matrix} j_1 & J & J_3 \\ J_0 & J_2 & j \end{matrix} \right\} \langle l_2^2 L_2 S_2 J_2 | h^e | l_1 j_1 \varepsilon l j J_2 \rangle. \end{aligned} \quad (23)$$

Двухэлектронный матричный элемент в jj -связи равен [266]:

$$\begin{aligned} & \langle n_2 l_2 j_2 n_3 l_3 j_3 J_0 | h^e | n_1 l_1 j_1 \varepsilon l j J_0 \rangle = \sqrt{2} N_{n_1 l_1 J_1, n_2 l_2 J_2} (-1)^{J+J_2} [j_1, j_2, j_3, j]^{1/2} \times \\ & \times \sum_k \left[(-1)^{J_0} \begin{pmatrix} j_2 & k & j_1 \\ -\frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_3 & k & j \\ -\frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} \end{pmatrix} \left\{ \begin{matrix} j_1 & j_2 & k \\ j_3 & j & J_0 \end{matrix} \right\} \times \right. \\ & \times (l_2^k l_{l_1}) (l_3 k l) R^k(n_2 l_2 n_3 l_3, n_1 l_1 \varepsilon l) + \left. \begin{pmatrix} j_2 & k & j \\ -\frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_3 & k & j_1 \\ -\frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} \end{pmatrix} \times \right. \\ & \times \left. \left\{ \begin{matrix} j_2 & j & k \\ j_1 & j_3 & J_0 \end{matrix} \right\} (l_2 k l) (l_3 k l_1) R^k(n_2 l_2 n_3 l_3, \varepsilon l n_1 l_1) \right]. \end{aligned} \quad (24)$$

Обозначения имеют тот же смысл, что и в (2.14); функции обоих состояний должны быть одинаковой четности.

Выражение для вероятности оже-перехода в промежуточной связи получается путем подстановки в (11) разложений волновых функций начального и конечного состояний по функциям чистого типа связи и содержит не только квадратичные, но и интерферен-

ционные члены. При этом происходит перераспределение вероятностей между переходами, но суммарная вероятность перехода между данными конфигурациями сохраняется. Для переходов Костера—Кронига и особенно супер-Костера—Кронига зависимость волновой функции оже-электрона от терма может быть существенной. Она определяется также формой эффективного потенциала поля, в котором движется электрон. В частности, при вылетании оже-электрона с большим орбитальным моментом ($l \geq 2$) из атома, еще не содержащего электронов с данным l в нормальной конфигурации, эффективный потенциал в области малых положительных энергий может спадать очень медленно, в результате чего небольшое изменение энергии оже-электрона приводит к сильному изменению степени проникновения его волновой функции в область остова [267]. Существенной зависимости $P_{el}(r)$ от терма также следует ожидать для эффективного потенциала, содержащего большой положительный барьер; возможно даже подавление некоторых энергетически разрешенных переходов супер-Костера—Кронига (аналогично подавлению сечения фотоионизации у края ионизации при наличии положительного барьера для фотоэлектрона).

Оже-спектр обычно рассчитывается при помощи релаксировавшей волновой функции конечного состояния, но при этом часто пренебрегается частично компенсирующимися поправками перекрытия и обмена [135] из-за различия радиальных функций обоих состояний. Метод оператора перехода [90, 135], в котором волновые функции начального и конечного состояний оптимизируются совместно и находится один набор одноэлектронных орбиталей, не приводит к существенному уточнению результатов [135].

Для сравнения различных каналов оже-распада, а также для проверки результатов расчета оже-спектров удобно ввести понятие силы совокупности оже-переходов (аналогично силе совокупности радиационных переходов (1.278)). Эта величина, деленная на $\hbar$, представляет собой полную вероятность оже-переходов между всеми уровнями конфигураций K, K' с вылетом оже-электрона εl (в нерелятивистском приближении) или $\varepsilon l j$ (в релятивистском приближении). В нерелятивистском случае имеем:

$$\begin{aligned} S_A(K, K' \varepsilon l) &= \hbar \sum_{\gamma J M \gamma' J' j} W_A(K \gamma J \rightarrow K' \gamma' J' \varepsilon l j J) = \\ &= \sum_{\gamma J M \gamma' J' j} |\langle K \gamma J | H^e | K' \gamma' J' \varepsilon l j J \rangle|^2. \end{aligned} \quad (25)$$

Если радиальные интегралы можно считать не зависящими от квантовых чисел $\gamma J, \gamma' J' j$, то суммирование по спин-угловым коэффициентам выполняется алгебраически, как и для радиационных переходов (1.278), в результате получается следующее общее выражение [266]

$$S_A(K, K' \varepsilon l) = g(K, K') s_A(n_2 l_2 n_3 l_3, n_1 l_1 \varepsilon l). \quad (26)$$

Здесь $n_1 l_1$, ϵl и $n_2 l_2$, $n_3 l_3$ — соответственно квантовые числа переходящих электронов в конечном и начальном состояниях; $g(K, K')$ — статистический множитель, происходящий от сумм по квантовым числам пассивных электронов:

$$g(K, K') = g(K_0) \prod_i \binom{4l_i + 2 - m_i}{\min N_i}, \quad (27)$$

где $g(K_0)$ — статвес пассивных оболочек; m_i — число электронов оболочки $n_i l_i$, участвующих в переходе; $\min N_i$ — меньшее из чисел электронов в оболочке $n_i l_i$ до и после перехода; индекс i пробегает оболочки, участвующие в переходе.

Последний множитель в (26) — сила совокупности оже-перехода в двухэлектронной модели. Она, как и $S_A(K, K' \epsilon l)$, не зависит от типа связи:

$$\begin{aligned} s_A(n_2 l_2 n_3 l_3, n_1 l_1 \epsilon l) &= \hbar \sum_{L_0 S_0} W_A(n_2 l_2 n_3 l_3 L_0 S_0 \rightarrow n_1 l_1 \epsilon l L_0 S_0) = \\ &= \sum_{L_0 S_0} [L_0, S_0] |\langle n_2 l_2 n_3 l_3 L_0 S_0 | h^e | n_1 l_1 \epsilon l L_0 S_0 \rangle|^2 = \\ &= 8 N_{n_2 l_2, n_3 l_3}^2 \sum_k \left[[k]^{-1} \langle l_1 \| C^{(k)} \| l_2 \rangle^2 \langle l \| C^{(k)} \| l_3 \rangle^2 R^k(n_2 l_2 n_3 l_3, n_1 l_1 \epsilon l)^2 + \right. \\ &+ [k]^{-1} \langle l_2 \| C^{(k)} \| l \rangle^2 \langle l_1 \| C^{(k)} \| l_3 \rangle^2 R^k(n_2 l_2 n_3 l_3, \epsilon l n_1 l_1)^2 - \\ &- \sum_{k'} (-1)^{k+k'} \langle l_2 \| C^{(k)} \| l_1 \rangle \langle l_3 \| C^{(k)} \| l \rangle \langle l_2 \| C^{(k')} \| l \rangle \langle l_3 \| C^{(k')} \| l_1 \rangle \times \\ &\times \left. \begin{Bmatrix} l_1 & l_2 & k \\ l & l_3 & k' \end{Bmatrix} R^k(n_2 l_2 n_3 l_3, n_1 l_1 \epsilon l) R^{k'}(n_2 l_2 n_3 l_3, \epsilon l n_1 l_1) \right]. \quad (28) \end{aligned}$$

Здесь $N_{a,b}$ — нормировочный множитель (1.104), а R^k — общий интеграл электростатического взаимодействия (2.15) (его алгебраическое выражение относительно водородоподобных функций приведено в [268]).

Отметим, что сила совокупности переходов имеет такую простую зависимость от N_i только потому, что при оже-переходе изменяются квантовые числа $n l$ двух электронов [269] (поэтому (26) не охватывает случая $n_1 l_1 j_1^{-1} \rightarrow n_1 l_1 j_2^{-1} n_3 l_3 j_3^{-1}$).

В релятивистском приближении (26) заменяется выражением

$$S_A^{rel}(K, K' \epsilon l j) = g(K, K') s_A^{rel}(n_2 l_2 j_2 n_3 l_3 j_3, n_1 l_1 j_1 \epsilon l j), \quad (29)$$

где

$$g(K, K') = g(K_0) \prod_i \binom{2j_i + 1 - m_i}{\min N_i}, \quad (30)$$

$$\begin{aligned}
 s_A^{rel} (n_2 l_2 j_2 \ n_3 l_3 j_3, \ n_1 l_1 j_1 \ \varepsilon l j) &= \hbar \sum_{J_0} W_A (n_2 l_2 j_2 \ n_3 l_3 j_3 J_0 \rightarrow n_1 l_1 j_1 \ \varepsilon l j J_0) = \\
 &= \sum_{J_0} [J_0] | (n_2 l_2 j_2 \ n_3 l_3 j_3 J_0 | (h^e + h^B) | n_1 l_1 j_1 \ \varepsilon l j J_0) |^2.
 \end{aligned} \quad (31)$$

Здесь $g(K_0)$, m_i и N_i имеют такой же смысл, как в (27).

Если силу совокупности оже-переходов делить на статвес начальной конфигурации, то получается средняя парциальная оже-ширина начального уровня или при делении на $\hbar$ — средняя вероятность соответствующего оже-перехода из начального уровня [266, 135, 270].

Для расчета оже-спектров, возникающих при переходах во внутренних оболочках, широко используется релятивистская двух-электронная модель (из-за большой ширины уровней взаимодействия вакансий с внешней открытой оболочкой приводит лишь к дополнительному уширению линий). Вероятность оже-перехода определяется двухэлектронным матричным элементом оператора h^{rel} (1.171) [271] (или его аппроксимации $h^e + h^B$) относительно четырехкомпонентных волновых функций:

$$\begin{aligned}
 W_A (n_1 l_1 j_1^{-1} \rightarrow n_2 l_2 j_2^{-1} n_3 l_3 j_3^{-1} J_0 \ \varepsilon l j) &= \\
 &= \hbar^{-1} [J_0] [j_1]^{-1} | (n_2 l_2 j_2 \ n_3 l_3 j_3 J_0 | h^{rel} | n_1 l_1 j_1 \ \varepsilon l j J_0) |^2.
 \end{aligned} \quad (32)$$

На основе систематических расчетов в этом приближении (с использованием волновых функций Дирака—Фока—Слэтера) оже-спектров K -, L - и M -серий для большинства элементов периодической системы [245, 162] установлены следующие закономерности.

Релятивистские поправки к вероятностям оже-переходов (при корректной энергии перехода) определяются тремя основными факторами:

1) различием релятивистских и нерелятивистских волновых функций, 2) запаздыванием кулоновского взаимодействия, 3) магнитным взаимодействием «ток—ток»; в зависимости от их относительных вкладов и взаимной компенсации величина этих релятивистских эффектов сильно варьирует для различных линий. Запаздывание и магнитные взаимодействия существенны для переходов в глубоких внутренних оболочках (например, KL_1L_1 , KL_3L_3), а эффект релятивистских волновых функций доминирует, если в переходе участвуют также и внешние оболочки ($L_2L_3N_2$). Как и при других уточнениях, вероятности слабых линий более чувствительны к релятивистским поправкам, чем основных линий.

Влияние релятивистских эффектов на энергии оже-переходов наиболее важно для переходов типа Костера—Кронига и супер-Костера—Кронига с малой энергией перехода [79, 162].

В общем случае интенсивности линий оже-спектра определяются не только вероятностями оже-переходов, но также и заселенностями уровней. Это, в частности, обуславливает возможность

резонансного оже-эффекта — сильной зависимости распределения интенсивности спектра от энергии монохроматического пучка рентгеновских лучей при образовании состояния с вакансией путем возбуждения электрона в состояние дискретного спектра [272].

При нерезонансном заселении начальных состояний с одной вакансией nlj^{-1} обычно можно принять, что заселенности пропорциональны $2j+1$ (сечение ионизации подоболочки прямо пропорционально числу электронов в ней, а ширина уровня не зависит от j). Тогда относительная интенсивность оже-линии равна вероятности перехода, умноженной на статвес $2j+1$.

Для большинства отдельных оже-линий характерен симметричный лоренцевый контур. Это используется в простейшем методе расчета формы оже-спектра — полная интенсивность каждой линии распределяется по этой функции согласно результатам расчета ее положения и ширины и проводится суммирование по всем линиям спектра. Более точный расчет формы линий, учитывающий интерференционные эффекты при смешивании состояний дискретного и непрерывного спектров, возможен при помощи теории резонансного рассеяния или теории возмущений.

До сих пор рассматривались полные вероятности оже-переходов, не зависящие от угла вылета оже-электрона, тогда его можно описывать парциальной сферической волной с определенным моментом количества движения. При изучении углового распределения электронов волновую функцию оже-электрона следует использовать в виде нерелятивистской (4.40) или релятивистской (5.24) функции $\psi_{\mathbf{q}\mu}$, характеризующей движение электрона с волновым вектором $\mathbf{q}$ и проекцией спина μ . Выражение для относительной вероятности вылета оже-электрона в пространственный угол $d\Omega$ в направлении $\mathbf{q}$ получается путем умножения вероятности оже-перехода на относительную заселенность начального уровня. Кроме того, в случае хаотично ориентированных атомов газа это выражение необходимо усреднить по проекциям полного момента иона в начальном состоянии с вакансией и просуммировать по проекциям моментов в конечном состоянии

$$W(\hat{\mathbf{q}}) d\Omega = [J]^{-1} \sum_{MM'\mu} \mathcal{N}(\gamma JM) dW_A(\gamma JM \rightarrow \gamma' J' M' \mathbf{q} \mu), \quad (33)$$

где $W(\mathbf{q}) d\Omega$ — вероятность вылета оже-электрона при данном переходе в пространственный угол $d\Omega$ в направлении $\hat{\mathbf{q}}$; $\mathcal{N}(\gamma JM)$ — относительная заселенность уровня γJM . Ось квантования z совмещена с направлением пучка первичных частиц, ионизирующих атомы.

Подставляя в выражение для dW_A [см. (1.236)] разложение функции $\psi_{\mathbf{q}\mu}$ (4.40), пересвязывая моменты свободного электрона l, s в полный момент j , а последний связывая с моментом иона J'

и учитывая, что матричный элемент скалярного оператора в этой связи не зависит от проекций, получаем [273]:

$$W(\mathbf{q}) = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{MM' \mu} \mathcal{N}(\gamma JM) \left| \sum_{lm_l jm_j} i^{-l} e^{i\phi_l} Y_{lm_l}(\mathbf{q}) [j]^{1/2} \times \right. \\ \left. \times (-1)^{l-s+m_j+J'-j+M} \begin{pmatrix} l & s & j \\ m_l & \mu & -m_j \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J' & j & J \\ M' & m_j & -M \end{pmatrix} \langle \gamma' J' \epsilon | j J | H^e | \gamma J \rangle \right|^2. \quad (34)$$

Вероятность вылета оже-электрона зависит только от угла θ относительно направления пучка ионизирующих частиц. Если возможно единственное значение квантового числа l , то $W(\mathbf{q})$ также теряет зависимость от парциальной фазы рассеяния ϕ_l и выражается через полную вероятность оже-перехода. При суммировании по проекциям оказывается, что распределение оже-электронов является изотропным в отсутствие выстраивания атомов в процессе ионизации (если $\mathcal{N}(\gamma JM)$ не зависит от M) и даже для выстроенных ионов, если $J \leq 1/2$ [273].

В случае неполяризованных атомов и ионизирующих их частиц функция углового распределения оже-электронов $W(\theta)$ принимает вид [238, 274]:

$$W(\theta) = \frac{W}{4\pi} \left[1 + \sum_{\nu=2}^{\text{четн.}} \alpha_{\nu} \mathcal{A}_{\nu 0} P_{\nu}(\cos \theta) \right], \quad \nu \leq 2J'. \quad (35)$$

Здесь W — вероятность оже-перехода с вылетом электрона в телесный угол 4π ; P_{ν} — полином Лежандра порядка ν ; α_{ν} — параметры, зависящие от амплитуд оже-распада и фаз рассеяния оже-электрона в различных каналах; $\mathcal{A}_{\nu 0}$ — параметры выстраивания, описывающие начальное выстроенное состояние и выражающиеся через сечение ионизации атома [238, 274]. Для p^{-1} - и $d_{3/2}^{-1}$ -вакансий асимметрия углового распределения оже-электронов зависит от единственного параметра $\alpha_2 \mathcal{A}_{20}$. Его значения, определенные теоретически и полуэмпирически для оже-переходов, возбужденных фотонами или электронами, имеют небольшую величину ($< 0,1$) [135, 238]. В случае ионного удара угловое распределение электронов может быть более асимметричным [30]. Отметим, что при $\theta = 54^\circ 44'$ $P_2(\cos \theta) = 0$, поэтому измеренный под таким углом оже-спектр предпочтительнее для сравнения с интегральным теоретическим спектром.

Оже-электроны, вылетающие из хаотически ориентированных атомов газа, могут быть ориентированы также по направлению их спина. Исходя из симметрии процесса, следует, что вектор спиновой поляризации должен быть перпендикулярным плоскости реакции, в которой движутся падающий пучок неполяризованных час-

тич и оже-электрон. Степень поляризации определяется согласно (6.19) и представляется в следующем виде [275, 274]:

$$P(\theta) = \frac{\sum_{\nu=2}^{\text{четн.}} \beta_{\nu} \mathcal{A}_{\nu 0} P_{\nu}^1(\cos \theta)}{\left[1 + \sum_{\nu=2}^{\text{четн.}} \alpha_{\nu} \mathcal{A}_{\nu 0} P_{\nu}(\cos \theta) \right]}. \quad (36)$$

Параметры α_{ν} и $\mathcal{A}_{\nu 0}$ имеют тот же смысл, что и в (35), а β_{ν} — параметр поляризации, содержащий интерференционные члены между различными каналами оже-распада [274]; P_{ν}^1 — присоединенный полином Лежандра первого рода.

8.3. Уточненные методы расчета оже-спектров

Корреляционные эффекты в оже-спектрах, как и в фотоэлектронных спектрах, можно классифицировать на взаимодействие конфигураций в начальном состоянии и в конечном состоянии системы ион+электрон. Последние еще подразделяются на корреляции в состоянии иона и в состоянии континуума [159]. Основные типы сильно смешивающихся конфигураций для состояний с вакансией были рассмотрены в разд. 3.4, они являются существенными и в оже-спектрах [30, 159, 259, 276]. Отметим смешивание $sp^N - s^2p^{N-2}d - s^2p^{N-2}s'$, приводящее к образованию сателлитных линий, по интенсивности сравнимых с основными линиями в $L_{2,3}MM$ -спектре Ag [277], $M_{4,5}N_1N_{2,3}$ -спектре Kг и $N_{4,5}O_1O_{2,3}$ -спектре Хе [278, 279], резонансно возрастающее смешивание $(s+d)^N$ для конфигураций с внутренней вакансией при коллапсе d -электрона [29, 120], проявляющееся в различных оже-спектрах Са и Ва [159, 259].

Сильные корреляционные эффекты имеют место в оже-спектрах, когда в переходах участвуют электроны внешних открытых оболочек, и числа электронов именно в этих оболочках отличаются в сильно смешивающихся конфигурациях [265]. Специфическим для оже-спектров является взаимодействие конфигурации с двумя вакансиями в конечном состоянии иона, в первую очередь — с квазивыврожденными конфигурациями [30, 280, 259], особенно если они находятся близко энергетически. Например, сближение квазивыврожденных конфигураций $3d^{-2}$ и $3s^{-1}3d^{-1}$ вблизи $Z=60$ приводит к резкому возрастанию интенсивности оже-переходов $L_1M_3M_3$ на полтора порядка [281].

Смешивание конфигураций может открыть дополнительные каналы оже-распада возбужденного состояния, что следует учитывать при подборе поправочных конфигураций. Эта зависимость эффекта учета поправочной конфигурации от используемого разложения волновой функции другого состояния делает несколько условным разделение корреляций на взаимодействие конфигураций в начальном и конечном состояниях.

Влияние межканального взаимодействия в конечном состоянии системы на оже-спектры еще сравнительно мало изучено. Расче-

ты, проведенные методами теории возмущений [282], и связи каналов рассеяния [135] показывают, что это взаимодействие может быть столь же важным, как и взаимодействие конфигураций дискретного спектра в конечном ионе. Например, смешивание $(1s^2 2p^6 \epsilon s - 1s^2 2s 2p^5 e' p)^2 S$ приводит к существенному перераспределению интенсивностей в *KLL*-спектре неона, как и известное наложение конфигураций $1s^2 2p^6 - 1s^2 2s^2 2p^4$ в двукратном ионе неона [282].

В случае оже-переходов во внутренних оболочках корреляционные эффекты тесно переплетаются с релятивистскими — их совместный учет требует применения релятивистского многоконфигурационного метода [280, 281].

Сателлиты в оже-спектрах могут быть обусловлены многоэлектронными эффектами не только во время оже-перехода, но и при образовании начальной вакансии вследствие дополнительной ионизации или возбуждения атома.

При изучении корреляционных эффектов в диаграммных оже-спектрах, особенно аномалий в форме и положениях линий, а также сателлитов, соответствующих многочастичным переходам, эффективным является метод теории возмущений [230, 283, 284]. Как было показано в разд. 2.3, вероятность оже-перехода определяется как мнимая часть вкладов диаграмм для энергии (рис. 6, б—д). Для описания начального состояния с вакансией удобно ввести собственную энергию вакансии и ее спектральную функцию (3.14). Проведенные этим методом систематические расчеты оже-ширин уровней и вероятностей переходов, в частности, показывают, что спектроскопический фактор (3.18) в большинстве случаев близок к единице; даже для $4d^{-1}$ -вакансий, взаимодействующих с континуумом супер-Костера—Кронига $4f^{-2} \epsilon l$, он имеет величину около 0,97 [284]. И только в случае, когда энергии одно- и двух-вакантных уровней почти совпадают $E(n_1 l_1^{-1}) \gtrsim E(n_2 l_2^{-1} n_3 l_3^{-1})$, как например, для $4s^{-1}$ -, $4p^{-1}$ -вакансий в Хе, спектроскопический фактор становится существенно меньше единицы или вообще выражение (3.17) теряет силу.

Теория возмущений позволяет также обобщить описание оже-переходов путем учета их связи с предыдущим процессом образования вакансии в атоме.

Фотоионизация и последующий оже-переход изображаются теми же диаграммами, как и двойная фотоионизация (см. рис. 17). Обычно основной вклад в амплитуду единого процесса вносит диаграмма г. Если вакансию a^{-1} рассматривать как квазичастицу и изображать утолщенной линией (см. рис. 18), то амплитуда с учетом лишь этой диаграммы определяется выражением, совпадающим с (6.24), а двойное дифференциальное сечение наблюдения одного электрона в интервале энергий ϵ_1 , $\epsilon_1 + d\epsilon_1$, а другого электрона — с энергией между ϵ_2 и $\epsilon_2 + d\epsilon_2$ — имеет вид (6.25).

Интегрируя это выражение по энергии фотоэлектрона ε_1 , получаем формулу, описывающую оже-спектр:

$$\frac{d\sigma_A(\omega)}{d\varepsilon} \sim \sum_{abc} |\langle \varepsilon_b + \varepsilon_c - \varepsilon + \hbar\omega | d^{(1)} | a \rangle|^2 A_a(\varepsilon_b + \varepsilon_c - \varepsilon) \times \\ \times \pi |\langle \varepsilon a | h_{12}^c | cb \rangle - \langle \varepsilon a | h_{12}^c | bc \rangle|^2 [\text{Im} \Sigma_a(\varepsilon_b + \varepsilon_c - \varepsilon)]^{-1}. \quad (37)$$

Последние два множителя представляют парциальную и полную оже-ширины. Если учитывать также другие диаграммы единого процесса, описывающие рассеяние фотоэлектрона (рис. 17, в) или корреляции в начальном состоянии (рис. 17, а, б), то дифференциальное сечение уже не сводится к столь простому виду.

Другой общий подход, позволяющий рассматривать образование и нерадикационный распад возбужденного состояния как единый процесс, был развит в работах [131, 135, 137]. Его основу составляет теория автоионизационных уровней и соответствующих им резонансов в сечениях процессов рассеяния, кратко изложенная в разд. 2.3. Основная идея метода состоит в следующем. Образование первичной вакансии a^{-1} при неупругом рассеянии атомом частиц x и последующий распад этой вакансии можно рассматривать как двукратную ионизацию атома частицами x при наличии автоионизационного уровня a^{-1} (например, оже-эффект — как резонанс в сечении двукратной ионизации). Амплитуда такого процесса в окрестности уровня состоит из монотонно меняющегося слагаемого, соответствующего прямой двукратной ионизации, а также резонансной части, описывающей возбуждение атома в квазистационарное состояние и последующий оже-распад. Эти два процесса — прямой и двухступенчатый — имеют одни и те же начальные, а также конечные состояния, поэтому интерферируют между собой. Если интерференционными членами можно пренебречь, то выражение для интенсивности оже-линии факторизуется на заселенность начального уровня и вероятность оже-перехода. В общем случае интенсивность выражается через сечение единого процесса.

Если расстояние между начальными автоионизационными уровнями одинаковой симметрии больше суммы их ширины

$$\Delta E_{12} > \Gamma_1 + \Gamma_2, \quad (38)$$

что обычно имеет место для внутренних вакансий, то рассмотрение оже-переходов из каждого уровня можно проводить отдельно как образование и распад изолированного квазидискретного состояния, взаимодействующего с одним или несколькими континуумами. Сечение в области резонанса определяется уравнением (2.114), а вероятность оже-распада начального состояния γ пропорциональна ширине резонанса и состоит из аддитивных вкладов от всех каналов оже-распада β :

$$W(\gamma) = \hbar^{-1} \sum_{\beta} |\langle \beta | H^e | \gamma \rangle|^2. \quad (39)$$

Каждый из членов суммы представляет вероятность соответствующего оже-перехода, определяемую согласно (8), но для описания континуумов теперь используется базис волновых функций, в котором матрица энергии системы ион+оже-электрон является диагональной [131].

Если условие (38) не выполняется — резонансы перекрываются между собой, — тогда следует учитывать взаимосвязь между соседними резонансами и решать более сложную задачу многоканального рассеяния при наличии близких квазидискретных уровней [131, 135]. Метод резонансного рассеяния для описания оже-эффекта необходимо также применять в случае сильного взаимодействия вакантного состояния с континуумом.

Единое описание образования и распада возбужденных состояний может быть обобщено путем включения каналов не только оже-, но и радиационного распада [135—137]. Тогда к гамильтониану добавляются члены, соответствующие энергии электромагнитного поля и его взаимодействию с атомом, а волновая функция содержит также и фотонную функцию. При этом основные уравнения сохраняют свой вид, однако возникают некоторые специфические проблемы, связанные с отсутствием волновой функции фотона в координатном представлении, а также с тем, что сдвиг энергии резонанса в результате электрон-фотонного взаимодействия между дискретным состоянием и континуумом получается бесконечным и его следует перенормировать [135]. Поскольку при распаде автоионизационного состояния радиационным или нерадиационным путем атом в дальнейшем может переходить в одно и то же конечное состояние (оже-электрон рекомбинировать с ионом, излучая фотон, а излученный при радиационном переходе фотон вновь поглощаться атомом с вылетом электрона), то в случае подобной вероятности обоих каналов распада возможна интерференция между ними, проявляющаяся в структуре оже- или эмиссионного спектра [136].

Связь между процессами образования и распада возбужденного состояния становится важной, если время образования вакансии сравнимо со временем ее распада. При ионизации оболочки фотоном с энергией, близкой к энергии ионизации оболочки, из атома вылетает медленный электрон, который не успевает удалиться от атома за время, когда происходит оже-переход и вылетает вторичный оже-электрон. В случае электронного удара в окрестности атома могут взаимодействовать даже три электрона. Это так называемое послестолкновительное взаимодействие приводит к экспериментально наблюдаемому изменению положений и формы оже-линий, возбуждаемых частицами с энергией, близкой к пороговой.

Послестолкновительное взаимодействие описывается методом многоканального рассеяния и теорией возмущений [131, 285], применимы также более простые приближения [286, 287]. Ниже, следуя [287], дадим качественное полуклассическое описание это-

го эффекта при фотоионизации, позволяющее понять основные его черты.

Пусть атом поглощает квант рентгеновских лучей, энергия которого превышает энергию связи электрона в ионизируемой оболочке на величину ΔE , называемую энергией эксцесса. Именно такую энергию будет иметь фотоэлектрон, когда он удалится в бесконечность. Если же электрон находится на расстоянии $R(t)$ от иона, поле которого представляет собой кулоновское поле единичного заряда, то кинетическая энергия фотоэлектрона

$$\varepsilon_1(t) = \Delta E + \frac{e^2}{R(t)}. \quad (40)$$

В момент $t=t^*$ из атома вылетает быстрый оже-электрон и поле иона внезапно меняется на поле двукратного заряда, что приводит к изменению энергии фотоэлектрона на величину

$$\Delta\varepsilon_1(t^*) = \frac{e^2}{R(t^*)} - \frac{2e^2}{R(t^*)} = -\frac{e^2}{R(t^*)}. \quad (41)$$

Согласно балансу энергии, оже-электрон приобретает такую же дополнительную энергию (фотоэлектрон частично экранирует поле иона, поэтому оже-электрон испытывает меньший притягательный потенциал):

$$\Delta\varepsilon_A \equiv \varepsilon = \frac{e^2}{R(t^*)}. \quad (42)$$

Функция распределения оже-электронов по послестолкновительному сдвигу может быть получена из закона распада возбужденного состояния:

$$\mathcal{N}(t) = \mathcal{N}(0) e^{-t/\tau}, \quad (43)$$

где τ — время жизни состояния; $\mathcal{N}(t)$ — число возбужденных атомов в момент времени t .

Выражая из (43) функцию распределения

$$P(\varepsilon) = \frac{d\mathcal{N}}{d\varepsilon} \quad (44)$$

и используя равенство

$$\frac{d\mathcal{N}}{dt} = \frac{d\mathcal{N}}{d\varepsilon} \frac{d\varepsilon}{dR} \frac{dR}{dt}, \quad (45)$$

а также классическое соотношение

$$\frac{dR}{dt} = v(t), \quad (46)$$

находим при $t=t^*$

$$P(\varepsilon) = \frac{\mathcal{N}(0) e^2 \exp(-t^*/\tau)}{\tau \varepsilon^2 v(t^*)}. \quad (47)$$

Время оже-распада t^* может быть определено из уравнения

$$t^* = \int_0^{t^*} dt = \int_{R(0)}^{R(t^*)} \frac{dR}{v(R)}. \quad (48)$$

Наиболее вероятное значение сдвига оже-линии следует из условия

$$\frac{dP(\varepsilon)}{d\varepsilon} = 0. \quad (49)$$

В квазиклассическом приближении для t^* получается явное выражение, при использовании которого (и пренебрежении, как и в (47), прямой двукратной фотоионизацией в конечное состояние оже-перехода, а также интерференцией между этим и двухступенчатым процессами) находится уравнение [286]:

$$\Gamma [2(\Delta E + \varepsilon)]^{1/2} - 4\varepsilon(\Delta E + \varepsilon) - \varepsilon^2 = 0, \quad (50)^*$$

где Γ — естественная ширина начального уровня атома с вакансией.

При $\Delta E \gg \varepsilon$ (практически для $\Delta E > 0,2$ а. е.) решение этого уравнения хорошо аппроксимируется формулой

$$\varepsilon = \Gamma (8\Delta E)^{-1/2}. \quad (51)^*$$

Следовательно, послестолкновительный сдвиг оже-линии возрастает с уменьшением времени жизни возбужденного состояния и энергии эксцесса. У порога сдвиг имеет величину порядка 10^{-1} эВ. В случае двухъямного эффективного потенциала с положительным барьером, который препятствует удалению фотоэлектрона, сдвиг может достичь величины 1 эВ [288]. Послестолкновительное взаимодействие также приводит к уширению оже-линий.

Описание послестолкновительного взаимодействия при ионизации атома электронами представляет более сложную теоретическую задачу из-за наличия двух медленных электронов, движения которых сильно коррелированы. Она решалась лишь для асимптотических случаев — равной нулю и очень большой энергии эксцесса [287].

9. ШИРИНА И ФОРМА ЛИНИЙ. ВЫХОД ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ

Форма и ширина линий различных спектров — рентгеновских эмиссионных, оже-, фотоэлектронных — определяются одними и теми же основными причинами, поэтому рассмотрение этих вопросов целесообразно объединить в одной главе. В разд. 9.1 обсудим различные факторы уширения линий: спонтанные переходы, аппаратные искажения, доплеровское уширение и т. д. Разд. 9.2 посвящен величине, тесно связанной с естественной шириной линии, — выходу флуоресценции, который характеризует

относительную роль радиационного и оже-распада состояния с вакансией. В разд. 9.3 изучается зависимость естественной ширины линии и выхода флуоресценции от заряда ядра, одно- и многоэлектронных квантовых чисел, рассматривается приближенная инвариантность этих величин, имеющая место для некоторых конфигураций.

9.1. Факторы, определяющие форму рентгеновских и электронных линий

Пусть в момент времени t заселенность возбужденного уровня k равна $\mathcal{N}_k$. За промежуток времени $t, t+dt$ вследствие переходов на уровень i (как спонтанных, так и под действием внешних причин), происходящих с полной вероятностью W_{ki} , заселенность уменьшается на величину

$$-d\mathcal{N}_{k \rightarrow i} = \mathcal{N}_k W_{ki} dt. \quad (1)$$

Суммируя (1) по всевозможным каналам распада

$$\frac{d\mathcal{N}_k}{dt} = -\mathcal{N}_k \sum_i W_{ki} \quad (2)$$

и интегрируя это дифференциальное уравнение (W_{ki} предполагается не зависящей от времени), получаем экспоненциальный закон распада:

$$\mathcal{N}_k(t) = \mathcal{N}_k(0) e^{-\sum_i W_{ki} t}, \quad (3)$$

где $\mathcal{N}_k(0)$ — заселенность уровня в начальный момент времени.

Среднее время жизни (часто называемое просто временем жизни) уровня определяется как время, за которое его заселенность уменьшается в e раз. Следовательно,

$$\tau_k = \frac{1}{\sum_i W_{ki}}. \quad (4)$$

С другой стороны, согласно принципу неопределенности, между временем жизни уровня τ_k и его шириной Γ_k имеет место соотношение

$$\Gamma_k \approx \hbar / \tau_k. \quad (5)$$

В дальнейшем знак « $\approx$ » будем заменять знаком « $=$ ». Сравнение (4) и (5) дает выражение для Γ_k через полную вероятность де-возбуждения уровня k

$$\Gamma_k = \hbar \sum_i W_{ki}. \quad (6)$$

Ширина спектральной линии представляет собой сумму ширин начального и конечного уровней.

Вследствие малого времени жизни высоковозбужденных состояний с внутренней вакансией для них характерна большая естественная ширина, обусловленная спонтанными переходами. Другие причины уширения рентгеновских и электронных линий — аппаратурные искажения, доплеровское и ударное уширения и пр. — обычно вызывают лишь небольшие, даже ничтожные, поправки к естественной ширине линий.

Изолированный атом может находиться в основном состоянии бесконечно долго — естественная ширина основного уровня равна нулю. Возбужденным состояниям с внутренней вакансией характерно время жизни порядка 10^{-14} — 10^{-16} с, что соответствует естественной ширине 10^{-1} — 10^1 эВ. Чем ближе вакансия к ядру, тем больше различных возможностей ее заполнения и тем шире становится уровень, поэтому $\Gamma_K > \Gamma_L > \Gamma_M$.

Рассмотрим, как распределяется полная интенсивность линии по ее естественной ширине. Начнем с классического осциллятора — электрона, осциллирующего относительно своего положения равновесия. Двигаясь с ускорением, он излучает электромагнитные волны и теряет энергию, поэтому его излучение не может быть монохроматичным. Выражение для создаваемого зарядом электрического поля содержит, кроме запаздывающей волны, множитель $e^{-\gamma t/2}$, описывающий затухание:

$$E(t) = E_0 e^{-\frac{\gamma t}{2}} e^{i\omega_0(t-r/c)}, \quad (7)$$

где γ — постоянная радиационного затухания, ω_0 — частота излучения в отсутствие затухания, r — расстояние от центра колебаний до точки, в которой измеряется электрическое поле $E(t)$.

При помощи преобразования Фурье $E(t)$ можно разложить по монохроматическим волнам:

$$E(t) = \int_0^{\infty} E(\omega) e^{i\omega t} d\omega, \quad (8)$$

$$E(\omega) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} E(t) e^{-i\omega t} dt \quad (E(t) = 0 \text{ для } -\infty < t < 0). \quad (9)$$

Интегрируя (9) с учетом (7)

$$E(\omega) = \frac{E_0}{\pi} \frac{-i(\omega - \omega_0) + \frac{1}{2}\gamma}{(\omega - \omega_0)^2 + \frac{1}{4}\gamma^2} e^{-i\omega_0 \frac{r}{c}} \quad (10)$$

и используя известное соотношение между амплитудой электрического поля и интенсивностью излучения, получаем закон распределения интенсивности в зависимости от частоты:

$$I(\omega) = \frac{c}{4\pi} |E(\omega)|^2 = \frac{c}{4\pi^2} \frac{E_0^2}{(\omega - \omega_0)^2 + \frac{1}{4}\gamma^2}. \quad (11)$$

Спектральная интенсивность достигает максимума при $\omega = \omega_0$

$$I(\omega_0) = \frac{cE_0^2}{\pi^3 \gamma^2} \quad (12)$$

и уменьшается симметрично в обе стороны от этого значения.

$I(\omega)$, выраженная через $I(\omega_0)$, приобретает известный вид, называемый лоренцевой (естественной) формой линии (формула дисперсии):

$$I(\omega) = I(\omega_0) \frac{(\gamma/2)^2}{(\omega - \omega_0)^2 + (\gamma/2)^2}, \quad (13)$$

где γ равна ширине линии на ее полувысоте.

Квантово-механическое рассмотрение спонтанного излучения атома приводит к такой же функции распределения интенсивности [289]. Если k — возбужденный уровень с энергетической шириной Γ , а i — основной уровень, то вероятность излучения при переходе $k \rightarrow i$ фотона с энергией в интервале E , $E + dE$ определяется выражением

$$W_{ki}(E) dE = \frac{W_{ki}}{\pi} \frac{\Gamma/2}{(E - E_0)^2 + (\Gamma/2)^2} dE, \quad W_{ki} = \int W_{ki}(E) dE. \quad (14)$$

Распределению вероятности перехода (14) соответствует распределение интенсивности относительно E_0 — энергии линии без учета ее расширения:

$$\frac{I_{ki}(E) dE}{I_{ki}} = \frac{W_{ki}(E)}{W_{ki}} dE, \quad I_{ki}(E) = I_0 \frac{(\Gamma/2)^2}{(E - E_0)^2 + (\Gamma/2)^2}, \quad (15)$$

где I_0 — высота линии в максимуме $E = E_0$, выражающаяся через полную интенсивность линии:

$$I_0 = \frac{2I_{ki}}{\pi\Gamma}. \quad (16)$$

Функция (15) описывает также форму линии спектра фото-возбуждения, соответствующего переходам из основного состояния атома.

Пусть оба уровня, участвующие в переходе, имеют ненулевую ширину. Если энергия верхнего уровня k находится между E и $E + dE$, а нижнего уровня i — между E' и $E' + dE'$, то энергия фотона — между $E - E' - dE'$ и $E - E' + dE$. Итак,

$$\hbar d\omega = dE + dE'. \quad (17)$$

Вероятность излучательного перехода с энергией фотона в этом интервале равняется

$$W_k(E) W_i(E') dE dE', \quad (18)$$

где $W_k(E)$ и $W_i(E')$ определены по (14).

Интегрирование этого выражения по dE с учетом соотношения $E' = E - \hbar\omega$ дает [1, 10]:

$$I_{ki}(E) = \frac{I_{ki}}{2\pi} \frac{\Gamma_k + \Gamma_i}{[E - (E_k - E_i)]^2 + \left(\frac{\Gamma_k + \Gamma_i}{2}\right)^2}, \quad (19)$$

где E_i — энергия максимума распределения i -го уровня.

Таким образом, в общем случае в дисперсионной формуле следует использовать ширину линии, равную сумме ширин начального и конечного уровней.

Если один или оба уровня, участвующие в переходе, являются автоионизационными, то форма линии зависит также от особенностей взаимодействия дискретных состояний с континуумами и может принимать асимметричный вид (разд. 2.4). Все же такая асимметричность в рентгеновских и оже-спектрах встречается сравнительно редко — большинство отдельных линий имеют симметричную лоренцевую форму. С другой стороны, возможность оже-распада состояния приводит к дополнительному уширению уровня, и в (15), (19) следует использовать его полную естественную ширину, равную сумме радиационной (Γ_r) и оже- (Γ_A) ширин:

$$\Gamma = \Gamma_r + \Gamma_A. \quad (20)$$

Γ_A и Γ_r выражаются через суммы вероятностей соответствующих переходов (6).

Кратко рассмотрим другие причины уширения рентгеновских и электронных линий.

Доплеровское уширение линии излучения на ее полувысоте (доплеровская ширина), обусловленное хаотическим движением атомов газа при их максвелловском распределении по скоростям, описывается формулой [39, 66]

$$\delta E_D = 2\sqrt{2 \ln 2} \frac{E_0}{c} \sqrt{\frac{kT}{M}}, \quad (21)$$

где E_0 — энергия максимума линии; T — абсолютная температура; k — постоянная Больцмана; M — масса атома. Если M измеряется в а. е. м. (1 а. е. м. = 1/12 массы нуклида ^{12}C), то имеем

$$\frac{\delta E_D}{E_0} = 7,16 \cdot 10^{-7} \sqrt{\frac{T}{M}}. \quad (22)$$

При температуре $T = 500$ К для K_{α} — линии наиболее легкого атома бора, содержащего 2р-электрон, это отношение составляет $5 \cdot 10^{-6}$, а абсолютное значение δE_D — только 10^{-3} эВ. Для тяжелых атомов $\delta E_D/E_0$ уменьшается, но вследствие возрастания энергии перехода как Z^2 δE_D при таких температурах имеет порядок 10^{-1} эВ.

Уширение фотоэлектронной или оже-линии из-за теплового движения атомов газа определяется формулой [9]:

$$\delta\epsilon_D = 7,5 \cdot 10^{-4} \sqrt{\frac{\epsilon T}{M}}, \quad (23)$$

в которой доплеровская ширина $\delta\epsilon_D$ и энергия фотоэлектрона ϵ измеряются в эВ, а M — в А. е. м.

Для легких атомов при $T=500$ К $\delta\epsilon_D$ достигает величины порядка $(10^{-1}-10^{-2})$ эВ, но в противоположность радиационной доплеровской ширине уменьшается с ростом номера элемента. Это определяется увеличением массы атома, так как спектры различных элементов обычно регистрируются при небольших значениях энергии фотоэлектрона.

Если в экспериментальной установке используется пучок атомов, то линейный по скорости доплеровский сдвиг легко исключается путем регистрации спектра в направлении, перпендикулярном скорости пучка.

Электронные спектры, возбуждаемые в ионно-атомных столкновениях, зависят от кинематики столкновений — от скоростей, приобретаемых частицами во время столкновений. Если столкновения сопровождаются заметным рассеянием частиц, то обусловленное этим доплеровское смещение и уширение электронных линий могут привести к существенному искажению спектра [290]. Сложная зависимость формы спектра от распределения атомов по скоростям и углам рассеяния затрудняет установление связи между регистрируемыми линиями и истинными энергиями переходов.

Другая возможная причина уширения линий — воздействие электрических полей рассеиваемых частиц. В спектрах, возбуждаемых электронами, протонами или фотонами, при малых степенях ионизации атомов этим уширением, как правило, можно пренебречь.

Эффекты самопоглощения в спектрах газов и паров, в отличие от спектров твердых тел, обычно не существенны.

Форма линий в той или иной мере в зависимости от совершенства используемых приборов искажается аппаратными факторами, например, при регистрации рентгеновских лучей — дифракционными явлениями, неточной фокусировкой и т. п. [2]. Определим функцию аппаратного искажения как форму линии, которую приобретает при регистрации очень узкая дельта-образная линия. Если действительная форма линии описывается функцией $I_n(E)$, то в результате аппаратных искажений она превращается в свертку аппаратной функции $I_a(E-E')$ и $I_n(E)$:

$$I(E) = \int_{-\infty}^{\infty} I_n(E') I_a(E-E') dE'. \quad (24)$$

Кроме того, детектор регистрирует не само распределение интенсивности, а интегральную интенсивность, попадающую через щель детектора:

$$I(E) = \int_{E-s/2}^{E+s/2} I(E') dE', \quad (25)$$

где s — энергетическая ширина щели.

Аппаратная функция рентгеновских и электронных линий обычно хорошо аппроксимируется гауссовой функцией [291, 292]:

$$I_a(E-E') = \frac{2\sqrt{\ln 2}}{\sigma\sqrt{\pi}} \exp \left[-4 \ln 2 \left(\frac{E-E'}{\sigma} \right)^2 \right], \quad \int_{-\infty}^{\infty} I_a(E-E') dE' = 1, \quad (26)$$

где σ — ширина аппаратной функции.

Подстановка в (24), (25) функции (26) и лоренцевой функции (15) для $I_n(E)$ дает

$$\bar{I}(E) = \frac{\Gamma\sqrt{\ln 2}}{\sigma\pi\sqrt{\pi}} \int_{E-s/2}^{E+s/2} dE' \int_{-\infty}^{\infty} dE'' \frac{\exp \left[-4 \ln 2 \left(\frac{E'-E''}{\sigma} \right)^2 \right]}{(E''-E_0)^2 + (\Gamma/2)^2}. \quad (27)$$

Путем изменения переменных интегрирования это выражение преобразуется к другому эквивалентному виду [291]:

$$\bar{I}(E) = \frac{\Gamma\sqrt{\ln 2}}{\sigma\pi\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} d\beta \int_{E-s/2}^{E+s/2} dE' \frac{\exp[-4 \ln 2 (\beta/\sigma)^2]}{(E'-E_0+\beta)^2 + (\Gamma/2)^2}. \quad (28)$$

Высота линии при $E=E_0$, согласно (27), равна:

$$I(E_0) = \frac{\Gamma\sqrt{\ln 2}}{\sigma\pi\sqrt{\pi}} \int_{E_0-s/2}^{E_0+s/2} dE' \int_{-\infty}^{\infty} dE'' \frac{\exp \left[-4 \ln 2 \left(\frac{E'-E''}{\sigma} \right)^2 \right]}{(E''-E_0)^2 + (\Gamma/2)^2}. \quad (29)$$

Интегрирование в (29) проводится в квадратурах лишь в асимптотических случаях. Если $s < \sigma$, а $\sigma \ll \Gamma$, то основной вклад в интеграл (29) вносят значения $|E'-E''| < \sigma$. Учитывая, что

$$|E''-E_0| < \sigma + s \ll \Gamma, \quad (30)$$

в знаменателе подынтегрального выражения оставляем лишь $(\Gamma/2)^2$. Тогда

$$I(E_0) \approx \frac{2Is}{\pi\Gamma} \quad (31)$$

и высоте линий экспериментального спектра соответствуют полные теоретические интенсивности, деленные на естественные ширины линий.

Вследствие большой ширины уровней конфигураций с внутренними вакансиями линии переходов в атомах с открытыми обо-

лочками часто перекрываются между собой — это является одной из специфических особенностей рентгеновских и оже-спектров. Если имеется внешняя пассивная оболочка, слабо взаимодействующая с внутренними электронами, участвующими в переходе, то небольшое мультиплетное расщепление приводит лишь к расширению диаграммных линий и появлению их асимметрии (например, в переходных элементах с открытой d - или f -оболочкой). Асимметрия линии характеризуется индексом асимметрии [1]

$$a = \frac{\alpha}{\beta}, \quad \alpha + \beta = \Gamma, \quad (32)$$

где α и β — соответственно длинноволновая и коротковолновая полуширины линии, отсчитываемые от ординаты, соответствующей ее максимуму, до края линии.

9.2. Выход флуоресценции

Выход флуоресценции — величина, характеризующая способность атома с внутренней вакансией девозбуждаться радиационным путем:

$$\omega = \frac{W_r}{W} = \frac{W_r}{W_r + W_A}, \quad (33)$$

где W_r и W_A — полные вероятности спонтанного распада возбужденного состояния путем соответственно радиационных и оже-переходов. Так как полные вероятности не зависят от проекций моментов, то выходы флуоресценции состояния и уровня совпадают.

Соотношение между полной вероятностью и шириной уровня (6) позволяет представить ω в другом эквивалентном виде:

$$\omega = \frac{\Gamma_r}{\Gamma_r + \Gamma_A}, \quad (34)$$

где Γ_r и Γ_A — радиационная и оже-ширины уровня.

Иногда используется также выход оже-электронов

$$\omega_A = \frac{\Gamma_A}{\Gamma_r + \Gamma_A}, \quad (35)$$

который однозначно связан с выходом флуоресценции

$$\omega + \omega_A = 1. \quad (36)$$

Выход ω можно выразить через экспериментально измеряемые величины: $\mathcal{N}$ — число возбужденных атомов в рассматриваемом состоянии в единице объема и $\mathcal{J}$ — число излученных атомами фотонов в результате спонтанных радиационных переходов из этого состояния:

$$\omega = \frac{\mathcal{J}}{\mathcal{N}}. \quad (37)$$

Выход флуоресценции подболочки, оболочки или слоя определяется как средняя вероятность заполнения вакансии в данной подболочке, оболочке или соответствующем слое радиационным путем. Таким образом, выход флуоресценции подболочки i слоя X зависит не только от выходов флуоресценции уровней $\omega(\gamma J)$, но и от их заселенностей $\mathcal{N}(\gamma J)$:

$$\omega_i^X = \frac{\sum_{\gamma J} \mathcal{N}(\gamma J) \omega(\gamma J)}{\sum_{\gamma J} \mathcal{N}(\gamma J)}. \quad (38)$$

Здесь суммирование по γJ пробегает все уровни конфигурации с этой вакансией. Величины в знаменателе и числителе (38) имеют смысл числа вакансий в подболочке $\mathcal{N}_i^X$ и числа фотонов, излученных при заполнении этих вакансий $\mathcal{G}_i^X$,

$$\mathcal{N}_i^X = \sum_{\gamma J} \mathcal{N}(\gamma J), \quad \mathcal{G}_i^X = \sum_{\gamma J} \mathcal{N}(\gamma J) \omega(\gamma J). \quad (39)$$

Следовательно, (38) можно переписать в форме, аналогичной (37):

$$\omega_i^X = \frac{\mathcal{G}_i^X}{\mathcal{N}_i^X}, \quad (40)$$

причем ω_i^X становится чисто атомной величиной лишь при одинаковом заселении всех состояний:

$$\omega_i^X = \frac{\sum_{\gamma J} (2J+1) \omega(\gamma J)}{\sum_{\gamma J} (2J+1)}. \quad (41)$$

Выражение (41) не эквивалентно выражению для выхода флуоресценции подболочки через средние вероятности заполнения вакансии радиационным ($\overline{W}_i^X$) и любым ($\overline{W}_i^X$) путем

$$\overline{\omega}_i^X = \frac{\overline{W}_i^X}{\overline{W}^X}, \quad (42)$$

применение которого приводит к существенным расхождениям теоретических результатов с экспериментальными данными [294, 162].

Выход флуоресценции слоя выражается через выходы флуоресценции подболочек; наиболее простое соотношение получается в случае, когда переходы Костера—Кронига запрещены (не

происходит перераспределения вакансий в подболочках рассматриваемого слоя):

$$\omega_X = \frac{\sum_i \mathcal{N}_i^X \omega_i^X}{\sum_i \mathcal{N}_i^X} \quad (i \in X). \quad (43)$$

Выражение (43) также преобразуется к виду (37):

$$\omega_X = \frac{\mathcal{G}^X}{\mathcal{N}^X}, \quad (44)$$

где $\mathcal{N}^X$ — полное число атомов с первичными вакансиями в слое X , а $\mathcal{G}^X$ — число фотонов, излученных этими атомами.

Если первичное распределение вакансий в слое может измениться в результате переходов Костера—Кронига, то, исходя из выражения, аналогичного (38), и обозначая через f_{ij}^X вероятность безызлучательного перемещения вакансии из подболочки i в подболочку j того же слоя X , вместо (43) получаем [293]

$$\omega_X = \frac{\sum_i V_i^X \omega_i^X}{\sum_i V_i^X}. \quad (45)$$

Здесь V_i^X — вторичные заселенности с учетом их изменения вследствие переходов Костера—Кронига:

$$V_1^X = \mathcal{N}_1^X,$$

$$V_2^X = \mathcal{N}_2^X + \mathcal{N}_1^X f_{12}^X,$$

$$V_3^X = \mathcal{N}_3^X + \mathcal{N}_2^X f_{23}^X + \mathcal{N}_1^X (f_{13}^X + f_{12}^X f_{23}^X). \quad (46)$$

Иногда при расчете ω_X удобнее использовать первичные заселенности, но вместо ω_i^X вводить коэффициенты v_i^X , имеющие смысл чисел рентгеновских квантов, излученных в результате образования вакансии в подболочке X_i (но не только при радиационном заполнении вакансии в этой подболочке) [293]:

$$\omega_X = \frac{\sum_i \mathcal{N}_i^X v_i^X}{\sum_i \mathcal{N}_i^X}. \quad (47)$$

Выражения для v_i^X следуют из сравнения (47) с (45) и (46).

9.3. Зависимость естественной ширины уровней и выхода флуоресценции от характеристик атома

Радиационная ширина уровня атома, согласно (6), (7.19), выражается следующим образом:

$$\Gamma_r(\gamma) \sim \sum_{\gamma'} E(\gamma, \gamma')^3 S(\gamma, \gamma'). \quad (48)$$

Зависимость энергии перехода от эффективного заряда ядра устанавливается законом Мозли в виде $(Z-\sigma)^2$, а сила линии дипольного перехода изменяется по закону $(Z-\sigma)^{-2}$ (σ приближенно равна постоянной экранирования для переходящего электрона в начальном состоянии). Таким образом,

$$\Gamma_r \sim (Z-\sigma)^4. \quad (49)$$

Для самой глубокой K -вакансии в тяжелых атомах радиационная ширина приближенно равна полной ширине, которая хорошо описывается полуэмпирической формулой [10]:

$$\Gamma_K = 1,73 Z^{3,93} 10^{-6} \text{ эВ}. \quad (50)$$

При больших Z Γ_K достигает величины нескольких десятков и даже ста эВ.

Оже-ширина уровня выражается через квадраты матричных элементов оператора электростатического взаимодействия. Радиальный интеграл электростатического взаимодействия относительно волновых функций дискретного спектра пропорционален $(Z-\sigma)$. При замене в нем одной функции на функцию свободного электрона интеграл, согласно (1.163), становится не зависящим от $Z-\sigma$ [46]. Следовательно, оже-ширину приближенно можно считать не зависящей от заряда ядра:

$$\Gamma_A \approx \text{const}. \quad (51)$$

Основной вклад в оже-ширину дают переходы Костера—Кронига. Если они запрещены, то оже-ширина составляет только десятые доли электронвольта. Когда они разрешены, оже-ширина имеет порядок нескольких электронвольт, а при наличии переходов супер-Костера—Кронига достигает десяти и более эВ.

Согласно (33), (49) и (51), выход флуоресценции при $Z \gg \sigma$ аппроксимируется формулой

$$\omega = \frac{BZ^4}{C+BZ^4} = \frac{Z^4}{A+Z^4}, \quad (52)$$

где $A=C/B$ — эмпирическая постоянная, определяемая путем сравнения (52) с экспериментальными данными. При $Z \rightarrow \infty$ $\omega \rightarrow 1$ (рис. 21).

Формула (52) может быть уточнена путем введения дополнительных параметров, учитывающих экранирование и релятивист-

ские эффекты. Например, для выхода флуоресценции K -слоя используется выражение [8, 293]

$$\omega_K = \frac{(A+BZ+CZ^3)^4}{1+(A+BZ+CZ^3)^4}. \quad (53)$$

$\omega > \frac{1}{2}$ только для K -слоя начиная с $Z \gtrsim 30$ и для L -слоя в элементах конца периодической системы начиная с $Z \gtrsim 90$ [293]. В легких атомах, а также в промежуточных и внешних оболочках тяжелых атомов вакансии заполняются в основном нерадикационным путем. А если заполнение вакансии в субвалентной оболочке возможно путем переходов Костера—Кронига и супер-Костера—Кронига, то вкладом радиационных переходов в полную ширину уровня практически можно пренебречь и считать ее равной оже-ширине уровня.

Эффективный заряд ядра увеличивается при ионизации и возбуждении атома, поэтому выход флуоресценции в ионах и, в меньшей степени, в возбужденных атомах имеет тенденцию возрастать.

Радиационная и оже-ширины уровней, а также выход флуоресценции как суммарные величины зависят от релятивистских и корреляционных эффектов слабее, чем вероятности отдельных переходов, — при суммировании поправки частично компенсируются. Поэтому результаты расчета радиационных ширин нерелятивистским методом Хартри—Фока—Слэтера даже для K - и L -вакансий отличаются от результатов релятивистских расчетов в пределах 10% [162].

Рассмотрим зависимость естественных ширин уровней и выхода флуоресценции от многоэлектронных квантовых чисел и приближенную инвариантность этих величин для некоторых конфигураций.

Радиационная или оже-ширина уровня представляет собой сумму парциальных ширин

$$\Gamma_A(K\gamma J) = \sum_{K'l} \Gamma_A(K\gamma J \rightarrow K'\epsilon l), \quad (54)$$

$$\Gamma_r(K\gamma J) = \sum_{K'} \Gamma_r(K\gamma J \rightarrow K'), \quad (55)$$

которые соответствуют переходам на все уровни заданной конечной конфигурации. В нерелятивистском приближении имеем:

$$\Gamma_A(K\gamma J \rightarrow K'\epsilon l) = \sum_{\gamma' J' j} \left| \langle K\gamma J | H^e | K'\gamma' J' \epsilon l j J \rangle \right|^2, \quad (56)$$

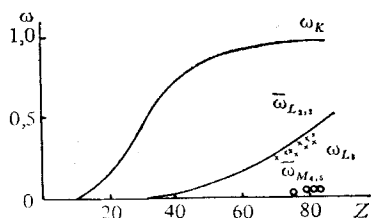


Рис. 21. Выход флуоресценции K -слоя, L_3 -подоболочки и средние выходы флуоресценции $L_{2,3}$, $M_{4,5}$ -оболочек, определенные по формуле $\bar{\omega}_{nl} = \sum_j [j] \omega_{nlj} / (4l+2)$. Экспериментальные данные [259, 293]

$$\Gamma_r(K\gamma J \rightarrow K') = \frac{4}{3\hbar^3 c^3} \sum_{\gamma' J'} \frac{[E(K\gamma J) - E(K'\gamma' J')]^3}{2J+1} |\langle K\gamma J \| D^{(1)} \| K'\gamma' J' \rangle|^2. \quad (57)$$

Если предположить, что радиальные интегралы переходов не зависят от многоэлектронных квантовых чисел, а в (57) дополнительно считать, что энергию радиационного перехода можно заменить средней энергией спектра излучения между данными конфигурациями (7.31), то суммирование в (56), (57) можно выполнить в общем случае [270] в приближении вторичного квантования [40]. При этом сумма выражается через матричный элемент эффективного оператора относительно волновых функций рассматриваемого уровня:

$$\sum_{\gamma'} |\langle K\gamma | T | K'\gamma' \rangle|^2 = \langle K\gamma | T^{ef} | K\gamma \rangle. \quad (58)$$

В случае радиационного дипольного перехода

$$K_0 n_1 l_1^{N_1} n_2 l_2^{N_2} \rightarrow K_0 n_1 l_1^{N_1+1} n_2 l_2^{N_2-1}$$

(K_0 — любые пассивные оболочки, открытые или заполненные) эффективный оператор получается равным

$$T^{ef} = \left\{ - \sum_{xx'} (-1)^x [x, x'] \begin{Bmatrix} l_1 & l_1 & x \\ l_2 & l_2 & 1 \end{Bmatrix} (V_1^{(xx')} \cdot V_2^{(xx')}) + \frac{N_2}{2l_2+1} \right\} \times \\ \times e^2 \langle l_1 \| C^{(1)} \| l_2 \rangle^2 \langle n_1 l_1 | r | n_2 l_2 \rangle^2. \quad (59)$$

Здесь $V_i^{(xx')}$ — оператор (1.69), составленный из единичных тензоров и действующий на электроны i -й оболочки.

Радиационная парциальная ширина в используемом приближении будет инвариантом, не зависящим от квантовых чисел уровня в том и только том случае, если T^{ef} является скаляром. Оба ранга x и x' принимают лишь нулевые значения, когда одна из оболочек — $l_1^{N_1}$ или $l_2^{N_2}$ — в конфигурации K является заполненной либо не содержит электронов. Таким образом, парциальная радиационная ширина не зависит (а с учетом приближенности модели слабо зависит) от квантовых чисел уровня в следующих случаях:

$$K_0 n_1 l_1^{N_1} n_2 l_2^{4l_2+2} \rightarrow K_0 n_1 l_1^{N_1+1} n_2 l_2^{4l_2+1}, \quad (60)$$

$$K_0 n_1 l_1^0 n_2 l_2^{N_2} \rightarrow K_0 n_1 l_1^1 n_2 l_2^{N_2-1}. \quad (61)$$

Второй из них является достаточно экзотическим, поэтому выражение для парциальной радиационной ширины приведем лишь для (60) (оно получается приравниванием в (59) рангов $x=x'=0$ и с помощью формулы для субматричного элемента $V^{(00)}$ (1.76) [270]):

$$\Gamma_r(K_0 n_1 l_1^{N_1} n_2 l_2^{4l_2+2} \gamma J \rightarrow K_0 n_1 l_1^{N_1+1} n_2 l_2^{4l_2+1}) = \frac{4l_2+2-N_1}{4l_2+2} B(n_2 l_2, n_1 l_1), \quad (62)$$

где

$$B(n_2 l_2, n_1 l_1) = \frac{8e^4}{3\hbar^3 c^3} \bar{E}_e (K - K')^3 \langle l_1 \| C^{(1)} \| l_2 \rangle^2 \langle n_1 l_1 | r | n_2 l_2 \rangle^2. \quad (63)$$

Аналогично доказывается, что парциальные оже-ширины являются приближенно инвариантными в случае переходов

$$K_0 n_1 l_1^{N_1} n_2 l_2^{4l_2+2} n_3 l_3^{4l_3+2} \rightarrow K_0 n_1 l_1^{N_1+1} n_2 l_2^{4l_2+1} n_3 l_3^{4l_3+1} \varepsilon l, \quad (64)$$

$$K_0 n_1 l_1^{N_1} n_2 l_2^{4l_2+2} \rightarrow K_0 n_1 l_1^{N_1+1} n_2 l_2^{4l_2} \varepsilon l, \quad (65)$$

а не зависящая от терма оже-ширина описывается формулами [270]:

$$\begin{aligned} \Gamma_A(K_0 n_1 l_1^{N_1} n_2 l_2^{4l_2+2} n_3 l_3^{4l_3+2} \gamma J \rightarrow K_0 n_1 l_1^{N_1+1} n_2 l_2^{4l_2+1} n_3 l_3^{4l_3+1} \varepsilon l) = \\ = \frac{4l_1+2-N_1}{4l_1+2} s_A(n_2 l_2 n_3 l_3, n_1 l_1 \varepsilon l), \end{aligned} \quad (66)$$

$$\begin{aligned} \Gamma_A(K_0 n_1 l_1^{N_1} n_2 l_2^{4l_2+2} \gamma J \rightarrow K_0 n_1 l_1^{N_1+1} n_2 l_2^{4l_2} \varepsilon l) = \\ = \frac{4l_1+2-N_1}{4l_1+2} s_A(n_2 l_2^2, n_1 l_1 \varepsilon l), \end{aligned} \quad (67)$$

где s_A — сила совокупности оже-переходов в двухэлектронной модели (8.28); K_0 — любые открытые или заполненные оболочки, не участвующие в переходе.

Полные радиационные и оже-ширины будут приближенно инвариантными, если этим свойством обладают все парциальные ширины. Это имеет место для более узкого класса конфигураций, содержащих только одну открытую оболочку:

$$\Gamma_r(K'_0 n_1 l_1^{N_1} \gamma J) = \frac{4l_1+2-N_1}{4l_1+2} \sum_{n_2 l_2} B(n_2 l_2, n_1 l_1) \quad (n_2 l_2 \in K'_0), \quad (68)$$

$$\begin{aligned} \Gamma_A(K'_0 n_1 l_1^{N_1} \gamma J) = \\ = \frac{4l_1+2-N_1}{4l_1+2} \sum_{n_2 l_2 n_3 l_3} s_A(n_2 l_2 n_3 l_3, n_1 l_1 \varepsilon l) \quad (n_2 l_2, n_3 l_3 \in K'_0), \end{aligned} \quad (69)$$

где K'_0 — заполненные оболочки.

Величины s_A и B слабо (только через радиальные волновые функции) зависят от N , поэтому

$$\frac{\Gamma(K'_0 n l^N \gamma J)}{\Gamma(K'_0 n l^{N'} \gamma' J')} \approx \frac{4l+2-N}{4l+2-N'}. \quad (70)$$

Это соотношение выполняется для оже-, радиационных и полных ширин. Отметим, что если изменение числа электронов в nl -оболочке приводит к энергетическому запрету некоторых оже-переходов, то (70) можно применять только в том случае, если исключить вклад этих ширин из полной или оже-ширины для другой конфигурации.

Выход флуоресценции в случае конфигурации $K = K'_0 n l^N$ также слабо зависит от терма и даже (из-за наличия одинаковых

множителей $4l+2-N$ в выражениях для оже- и радиационной ширины от числа электронов в открытой оболочке.

Инвариантность ширины уровней имеет место и в релятивистском приближении. Соответствующие формулы получаются из (62), (66) — (70), если в них заменить оболочки $l_i^{N_i}$ подоболочками $l_i j_i^{N_i}$, вместо $4l_i+2$ подставить $2j_i+1$, для s_A использовать (8.31), а для B — формулу:

$$B(n_2 l_2 j_2, n_1 l_1 j_1) = \sum_i \frac{2(2t+1)(t+1)}{[(2t+1)!!]^2 t} \left(\frac{\bar{E}_e(K-K')}{\hbar c} \right)^{2t+1} \times \\ \times \{ |(n_1 l_1 j_1 \| e O^{(t)} \| n_2 l_2 j_2)|^2 + |(n_1 l_1 j_1 \| m O^{(t)} \| n_2 l_2 j_2)|^2 \}, \quad (71)$$

где $\bar{E}_e(K-K')$ — средняя энергия радиационного перехода.

Частный случай рассмотренной инвариантности представляет собой хорошо известная слабая зависимость ширины одновалентных уровней $\Gamma(nl j^{-1})$ от квантового числа j . Немногочисленные исключения обусловлены корреляционными эффектами или энергетическим запретом переходов Костера—Кронига для одного значения j .

В качестве оценки ширины уровня, зависящей от его квантовых чисел, можно использовать среднюю парциальную ширину, выражающуюся через силу совокупности переходов, деленную на статвес начальной конфигурации $g(K)$:

$$\bar{\Gamma}_A(K, K' \varepsilon l) = \frac{g(K, K')}{g(K)} s_A(n_2 l_2 n_3 l_3, n_1 l_1 \varepsilon l), \quad (72)$$

$$\bar{\Gamma}_r(K, K') = \frac{g(K, K')}{g(K)} B(n_2 l_2, n_1 l_1). \quad (73)$$

Статистический множитель $g(K, K')$ определен согласно (8.27).

10. ТОРМОЗНОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ И РАССЕЯНИЕ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ

В данной главе объединим рассмотрение рассеяния рентгеновских лучей на свободных атомах и тормозного излучения электронов на атомах. Спектры обоих процессов являются непрерывными, хотя при некоторых энергиях в них возможно появление резонансных особенностей. Совместное теоретическое описание этих процессов объединяет необходимость выхода за рамки первого порядка теории возмущений, использование дисперсионных соотношений, слабая зависимость сечений от многоэлектронных квантовых чисел и основанная на этом применимость одноэлектронных моделей, сравнительно малая роль корреляционных эффектов.

Тормозным излучением в широком смысле этого понятия является и синхротронное излучение — важный источник рентгеновских лучей. Однако оно не относится к атомным процессам, по-

этому здесь его касаться не будем, тем более что свойства синхротронного излучения подробно рассматриваются во многих монографиях и сборниках статей.

10.1. Тормозное излучение электрона в поле атома

Согласно классической электродинамике, интенсивность тормозного излучения прямо пропорциональна квадрату ускорения заряженной частицы, т. е. обратно пропорциональна квадрату ее массы, поэтому тормозное излучение протонов или ионов значительно слабее, чем электронов. В настоящем разделе рассмотрим основные приближения, используемые для описания тормозного излучения, возникающего при рассеянии электронов на свободных атомах (его сокращенно будем называть тормозным излучением).

Непрерывный спектр тормозного излучения простирается от частот, близких к нулю (электрон передает фотону лишь ничтожную долю своей энергии), до высокоэнергетического края $\omega_1 = \epsilon_1/\hbar$, где ϵ_1 — начальная кинетическая энергия электрона (фотон забирает всю энергию электрона). Интенсивность тормозного излучения растет с увеличением скорости налетающего электрона. В результате этого процесса электроны начинают терять заметную часть своей энергии при $\epsilon_1 \gtrsim 10$ кэВ и основную часть при ϵ_1 выше 10—100 МэВ, т. е. когда тормозное излучение охватывает рентгеновский диапазон частот.

Излучение, возникающее при торможении электрона в поле атома, состоит из двух компонент [295, 296] «прямого» или электронного излучения в статическом поле атома и поляризационного или атомного излучения, обусловленного возмущением атома налетающим электроном, индуцирующим в атоме дипольный момент. Вторая компонента становится важной при энергии фотона, близкой к энергии ионизации оболочки [296]. Сначала рассмотрим лучше изученное и более широко проявляющееся «прямое» тормозное излучение электрона в поле атома.

Основная величина, характеризующая тормозное излучение, — дифференциальное по частоте фотона сечение. Если ее умножить на энергию фотона и проинтегрировать по всему спектру, то получаются полные энергетические потери электрона на излучение (обычно они определяются относительно его полной энергии E_1 , а поток электронов принимается единичным)

$$\Phi_{rad} = \frac{1}{E_1} \int_0^{\epsilon_1/\hbar} \hbar \omega \frac{d\sigma}{d\omega} d\omega \quad (1)$$

или средние потери энергии электрона на единичном пути

$$-\frac{dE_1}{dx} = \mathcal{N} \int_0^{\epsilon_1/\hbar} \hbar \omega \frac{d\sigma}{d\omega} d\omega = \mathcal{N} E_1 \Phi_{rad}, \quad (2)$$

где $\mathcal{N}$ — число атомов в единичном объеме, ϵ_1 — начальная кинетическая энергия электрона.

Для описания углового распределения фотонов используется двойное дифференциальное сечение $d^2\sigma/d\omega d\Omega_k$ (Ω_k — пространственный угол вылета фотона), а при интерпретации экспериментов по совпадению — также трехкратное дифференциальное сечение (дополнительно по углу движения электрона после излучения) и более сложные сечения [297, 298].

В асимптотическом пределе $\hbar\omega/\varepsilon_1 \rightarrow 0$ сечение тормозного излучения выражается через сечение упругого рассеяния электрона на атоме, а при $\hbar\omega/\varepsilon_1 \rightarrow 1$ — связано с сечением радиационного захвата электрона атомом с излучением фотона или обратного ему процесса — атомного фотоэффекта [297].

Если энергия налетающего электрона не превышает нескольких десятков кэВ, то релятивистскими эффектами можно пренебречь [299] и тормозное излучение электрона рассматривать в нерелятивистском приближении.

В первом порядке теории возмущений, исходя из выражений (1.232) и (1.235), амплитуда процесса, соответствующего переходу свободного электрона из состояния с волновым вектором $\mathbf{q}_1$ и проекцией спина μ_1 в состояние $\mathbf{q}_2\mu_2$ путем излучения фотона с волновым вектором $\mathbf{k}$ и поляризацией $\hat{\epsilon}_{\mathbf{k}\rho}$, равна:

$$\begin{aligned} & \langle \gamma \mathbf{q}_2 \mu_2 n_{\mathbf{k}\rho} + 1 | H_1' | \gamma \mathbf{q}_1 \mu_1 n_{\mathbf{k}\rho} \rangle = \\ & = -\frac{e}{m} \left[\frac{2\pi\hbar (n_{\mathbf{k}\rho} + 1)}{\omega V} \right]^{\frac{1}{2}} \langle \gamma \mathbf{q}_2 \mu_2 | \hat{\epsilon}_{\mathbf{k}\rho} \cdot \mathbf{p} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} | \gamma \mathbf{q}_1 \mu_1 \rangle. \end{aligned} \quad (3)$$

В операторе опущено суммирование по координатам электронов системы, так как матричный элемент исчезает из-за ортогональности волновых функций свободного электрона, если оператор не действует на его координаты. В связи с этим состояние γ «пассивного» атома должно оставаться неизменным при рассеянии. Матричный элемент оператора H_2' (1.232) в случае однофотонного перехода равен нулю.

В качестве волновой функции начального состояния электрона $\mathbf{q}_1\mu_1$ следует использовать функцию $v_1^{-1/2} (2\pi)^{3/2} \psi_{\mathbf{q}_1\mu_1}^+$, нормированную на единичную плотность потока электронов (тогда сечение тормозного излучения будет совпадать с вероятностью), а для волновой функции конечного состояния $\mathbf{q}_2\mu_2$ — функцию $\psi_{\mathbf{q}_2\mu_2}^-$ (4.40), нормированную на $\delta(\mathbf{q}_2 - \mathbf{q}_2')$. Поскольку в конечном состоянии имеются электрон и фотон, то дифференциал df в (1.236) следует брать в виде

$$df = d\mathbf{q}_2 \frac{V d\mathbf{k}}{(2\pi)^3}. \quad (4)$$

Подставляя (3) и (4) в (1.236), (1.245) и принимая $n_{\mathbf{k}\rho} = 0$, находим

$$\begin{aligned} d\sigma_e &= \frac{e^2}{2\pi m^2 \omega} |\langle \gamma \mathbf{q}_2 \mu_2 | \hat{\epsilon}_{\mathbf{k}\rho} \cdot \mathbf{p} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} | \gamma \mathbf{q}_1 \mu_1 \rangle|^2 \times \\ &\times \delta\left(\frac{q_2^2 \hbar^2}{2m} - \frac{q_1^2 \hbar^2}{2m} - \hbar\omega\right) d\mathbf{q}_2 d\mathbf{k}. \end{aligned} \quad (5)$$

Дифференциальное сечение можно проинтегрировать по dq_2 , что выполняется при помощи соотношений

$$d\mathbf{k} = \frac{\omega^2}{c^3} d\omega d\Omega_k, \quad d\mathbf{q}_2 = q_2^2 dq_2 d\Omega_q, \quad (6)$$

$$\delta_{\frac{\pi}{2}} \left(-\hbar\omega + \frac{\hbar^2 q_1^2}{2m} - \frac{\hbar^2 q_2^2}{2m} \right) = \frac{m}{\hbar^2 q_2} \delta(q_2 - \bar{q}_2), \quad \bar{q}_2 = \left[-\frac{2m\omega}{\hbar} + q_1^2 \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (7)$$

В используемом нерелятивистском приближении экспонента в операторе обычно заменяется единицей. Преобразуя оператор из p -формы в r -форму и выражая через дипольный момент $\mathbf{D}$, окончательно имеем [39]:

$$\frac{d^3 \sigma_e}{d\Omega_2 d\Omega_k d\omega} = \frac{m \omega^3 q_2}{2\pi \hbar^2 c^3} |\hat{\epsilon}_{\mathbf{k}\rho} \cdot \langle \gamma \mathbf{q}_2 \mu_2 | \mathbf{D} | \gamma \mathbf{q}_1 \mu_1 \rangle|^2. \quad (8)$$

Здесь $\bar{q}_2$ опять заменено на q_2 .

Интегральный по углам спектр тормозного излучения получается путем интегрирования (8) по $d\Omega_2$ и усреднения по возможным взаимным ориентациям векторов $\mathbf{q}_1$ и $\mathbf{k}$ [39], при этом используются разложения $\psi^\mp$ (4.40) и свойство ортонормированности сферических функций:

$$\begin{aligned} \frac{1}{4\pi} \int d\Omega_1 d\Omega_2 |\hat{\epsilon}_{\mathbf{k}\rho} \cdot \langle \psi_{\mathbf{q}_2 \mu_2}^- | \mathbf{r} | \psi_{\mathbf{q}_1 \mu_1}^+ \rangle|^2 = \\ = \frac{1}{4\pi q_1^2 q_2^2} \sum_{l_1 m_1 l_2 m_2} |\langle q_2 l_2 m_2 \mu_2 | \hat{\epsilon}_{\mathbf{k}\rho} \cdot \mathbf{r} | q_1 l_1 m_1 \mu_1 \rangle|^2. \end{aligned} \quad (9)$$

Пересвязывая моменты атома и свободного электрона в общие моменты, усредняя сечение по проекциям начального состояния атома и спина налетающего электрона, а также интегрируя по $d\Omega_k$ и суммируя по направлениям поляризации фотона и проекции μ_2 , приходим к формуле:

$$\frac{d\sigma_e}{d\omega} = \frac{4\pi^2 \hbar \omega^3}{3c^3 q_1^2} \sum_l \sum_{l'=l\pm 1} [J]^{-1} \sum_{J' J'' j_1 j_2} |\langle \gamma J \varepsilon_2 l_2 j_2 J' \| D^{(1)} \| \gamma J \varepsilon_1 l_1 j_1 J'' \rangle|^2. \quad (10)$$

Радиальные волновые функции свободного электрона здесь нормированы на $\delta(\varepsilon - \varepsilon')$.

При увеличении кинетической энергии электрона его радиальная волновая функция начинает часто осциллировать внутри атома, за исключением области вблизи ядра, которая и вносит основную вклад в сечение. Для атомов с большим Z начиная от энергий налетающего электрона $\varepsilon_1 \gtrsim 100$ кэВ, а для легких атомов даже от $\varepsilon_1 \gtrsim 5$ кэВ рентгеновское тормозное излучение в основном определяется полем ядра [299]. Тогда можно использовать простую одноэлектронную модель, т. е. пренебречь внутренней структурой атома и рассматривать процесс как радиационный переход электрона между состояниями непрерывного спектра в поле точечного заряда Ze .

Интеграл дипольного перехода относительно водородоподобных волновых функций выражается через гипергеометрическую функцию, при этом сечение тормозного излучения описывается формулой Зоммерфельда [54]:

$$\omega \frac{d\sigma_e}{d\omega} = \frac{16}{3} \pi^2 \alpha^3 a_0^2 \frac{v_1^2 \chi_0}{(\exp(2\pi v_1) - 1)(1 - \exp(-2\pi v_2))} \times \\ \times \frac{d}{d\chi_0} |F(i v_1, i v_2, 1, \chi_0)|^2, \quad (11)$$

где

$$v_1 = \frac{Ze^2}{\hbar v_1}, \quad v_2 = \frac{Ze^2}{\hbar v_2}, \quad \chi_0 = -\frac{4v_1 v_2}{(v_2 - v_1)^2}. \quad (12)$$

Здесь F — гипергеометрическая функция; v_1 и v_2 — начальная и конечная скорости электрона. Так как $v_1 > v_2$, то $v_2 > v_1$.

Согласно (11), (12), сечение тормозного излучения пропорционально квадрату заряда ядра. Это следует также из простых качественных соображений: ускорение электрона, как и сила его взаимодействия с ядром, пропорциональны Z , а интенсивность излучения, выражающаяся через квадрат ускорения, $\sim Z^2$.

При больших скоростях электрона, удовлетворяющих условие $v_1, v_2 \ll 1$, разлагая функцию $\chi_0 \frac{d}{d\chi_0} F$ по степеням v_1, v_2 и сохраняя лишь первый член, выражение (11) можно приближенно заменить следующим [300]:

$$\omega \frac{d\sigma_e}{d\omega} = \frac{16}{3} \alpha^3 Z^2 q_1^{-2} \ln \frac{q_1 + q_2}{q_1 - q_2}. \quad (13)$$

Если только $v_1 \ll 1$, а v_2 имеет любые значения (в том числе вблизи высокочастотного предела), то выражение (11) аппроксимируется к виду

$$\omega \frac{d\sigma_e}{d\omega} = \frac{16}{3} \alpha^3 a_0^2 v_1 v_2 \frac{1 - \exp(-2\pi v_1)}{1 - \exp(-2\pi v_2)} \ln \frac{q_1 + q_2}{q_1 - q_2}, \quad (14)$$

который отличается от (13) поправочным множителем Эльверта:

$$\frac{v_2}{v_1} \frac{1 - \exp(-2\pi v_1)}{1 - \exp(-2\pi v_2)}. \quad (15)$$

Выполнение условия $\hbar\omega/\varepsilon_1 \gg v_1^{-1}$ (оно практически удовлетворяется для всего рентгеновского диапазона длин волн) позволяет использовать другую аппроксимацию:

$$\omega \frac{d\sigma_e}{d\omega} = \frac{16\pi}{3\sqrt{3}} \alpha^3 a_0^2 v_1^2 \times \\ \times \left\{ 1 + \frac{\sqrt[3]{9/4} \Gamma^2\left(\frac{1}{3}\right)}{10\pi\sqrt{3}} v_1^{-\frac{2}{3}} \left(\frac{\varepsilon_1}{\hbar\omega}\right)^{\frac{3}{2}} \left(2 - \frac{\hbar\omega}{\varepsilon_1}\right) \right\}, \quad (16)$$

где $\Gamma(n)$ — гамма-функция. Если в фигурных скобках оставить лишь первый член, то (16) превращается в классическую формулу

Крамерса, представляющую собой частный случай общей классической формулы [301].

При рассмотрении тормозного излучения быстрых электронов ($v_1, v_2 \ll 1$) широко применяется борновское приближение [289, 54, 300]. Матричный элемент оператора взаимодействия электрона с электромагнитным полем (3) исчезает при использовании волновых функций типа плоских волн, если в переходе не сохраняется импульс электрона, поэтому необходимо использовать второй порядок теории возмущений. В амплитуде перехода, определяемой общим выражением (1.244), H' представляет собой оператор возмущения, в данном случае равный сумме операторов взаимодействия рассеиваемого электрона с электромагнитным полем (H') и кулоновского взаимодействия этого электрона с атомом (H^e). Переход из начального состояния $\mathbf{q}_1, n_{kp}=0$ в конечное состояние $\mathbf{q}_2, n_{kp}=1$ возможен через следующие промежуточные состояния:

$$1) \mathbf{q}' = \mathbf{q}_1 - \mathbf{k}, n_{kp} = 1; \quad 2) \mathbf{q}'' = \mathbf{q}_2 + \mathbf{k}, n_{kp} = 0. \quad (17)$$

При этом «лишний» импульс

$$\hbar \mathbf{q} = \hbar (\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2 - \mathbf{k}) \quad (18)$$

передается ядру (выполнение законов сохранения энергии и импульса в процессе излучения свободным электроном фотона возможно лишь при участии третьего тела).

Матричный элемент оператора H^e не исчезает лишь между состояниями с одинаковым числом фотонов, а оператора H' — при сохранении импульса электрона. Далее матричный элемент H^e выражается аналогично, как при рассмотрении ионизации атома электронами (разд. 4.1), а оператора H' — при помощи формулы (3).

Окончательное выражение для сечения тормозного рассеяния электрона ядром в борновском приближении совпадает с (13).

При учете экранировки поля ядра электронными оболочками борновское дифференциальное сечение тормозного излучения $d^3\sigma/d\omega d\Omega_k d\Omega_2$ представляется в виде сечения излучения в поле ядра, умноженное на поправочный множитель

$$\left| 1 - \frac{1}{Z} F_e(q) \right|^2. \quad (19)$$

Здесь $F_e(q)$ — атомный формфактор

$$F_e(q) = \langle \gamma | e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} | \gamma \rangle = \int \rho(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r}, \quad (20)$$

где $\rho(\mathbf{r})$ — плотность вероятности нахождения электронов в атоме.

В килоэлектронвольтом и мегаэлектронвольтом диапазонах вклад эффектов экранирования возрастает при уменьшении скорости рассеиваемого электрона и увеличении числа электронов в атоме [297, 300].

При делении $\omega d\sigma_e/d\omega$ на v_1^2 получается величина, сравнительно слабо зависящая от атомного номера элемента и энергии налетающего электрона [297]. Она как функция $\hbar\omega/\varepsilon_1$ имеет достаточно пологий вид (без учета экранировки ядра электронами логарифмически расходится у низкочастотного края $\hbar\omega/\varepsilon_1 \rightarrow 0$).

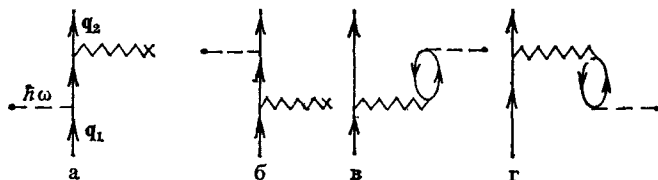


Рис. 22. Диаграммы для амплитуды электронного (а, б) и «атомного» (в, г) тормозного излучения в низшем порядке теории возмущений

Два члена амплитуды тормозного излучения в статическом приближении, соответствующие двум промежуточным состояниям (17), изображаются диаграммами а и б на рис. 22. Крестик обозначает статическое поле атома. Две другие диаграммы на том же рисунке описывают (в низшем порядке, пригодном для быстрых электронов $\varepsilon_1 \gg I_{nl}$) «атомное» излучение. Согласно диаграмме г, вследствие взаимодействия свободного электрона с атомом создается виртуальная пара «вакансия—электрон», затем электрон возвращается в исходное состояние и излучается фотон.

В дипольном приближении, определяя вклад диаграмм в и г и выполняя в матричном элементе оператора $\hat{h}^e$ при помощи соотношения (4.26) интегрирование по радиус-вектору свободного электрона, описываемого волновой функцией в виде плоской волны, получаем следующее выражение для амплитуды тормозного «атомного» излучения [296]:

$$M_{at}(\omega, q) = -\frac{4\pi\omega}{q^2} \sum_{a \neq x} \frac{\langle a | e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} | x \rangle \langle x | \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{p} | a \rangle}{(\varepsilon_x - \varepsilon_a)^2 - \omega^2} \quad (\mathbf{q} = \mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2). \quad (21)^*$$

Когда энергия излучаемого фотона приближается к энергии ионизации одной из оболочек атома $I_a \approx \varepsilon_x - \varepsilon_a$, амплитуда резонансно возрастает, особенно для малых значений q . При таких q выражение (21) можно упростить и амплитуду выразить при помощи (5.57) и (5.60) через динамическую поляризуемость атома $\alpha(\omega)$ [296]:

$$M_{at}(\omega, q) = -\frac{4\pi\omega}{q^2} \alpha(\omega) \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{q}. \quad (22)^*$$

Проведенные в [295, 296] оценки M_{at}/M_{el} показывают, что при $\hbar\omega \approx I_a$ это отношение может быть значительно больше единицы. Если $\hbar\omega \gg I_a$, то амплитуда M_{at} для быстрых электронов компенсируется членом, описывающим экранирование, тогда тормозное излучение можно рассматривать в статическом приближении с учетом лишь кулоновского поля ядра [296].

Следовательно, при малых значениях переданного импульса на монотонно изменяющийся спектр электронного тормозного излучения в окрестности частот $\hbar\omega = I_a$ накладывается более или менее выраженная структура, обусловленная «атомным» излучением.

При подстановке обеих амплитуд в сечение процесса и интегрировании по dq интерференционным членом можно пренебречь, так как основной вклад в электронное и «атомное» излучения вносят различные области интегрирования [296].

Для сечения «атомного» тормозного излучения в случае быстрых электронов получается следующее выражение [296]:

$$\frac{d\sigma_a}{d\omega} = \frac{16}{3} \left(\frac{\omega}{c}\right)^3 \frac{|\alpha(\omega)|^2}{v_1^2} \ln \frac{v_1}{\omega \bar{r}}, \quad (23)^*$$

где $\bar{r}$ — средний радиус подболочки, вносящей основной вклад в поляризуемость; v_1 — скорость налетающего электрона.

Следствие аналитичности функции динамической поляризуемости ее реальная часть, согласно теореме Коши, выражается через мнимую часть при помощи дисперсионного соотношения:

$$\text{Re } \alpha(\omega) = \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\text{Im } \alpha(\omega') \omega' d\omega'}{(\omega')^2 - \omega^2} \quad (24)$$

(P обозначает главное значение интеграла), а мнимая часть $\alpha(\omega)$ выражается при помощи оптической теоремы (5.60) через сечение фотопоглощения:

$$\text{Im } \alpha(\omega) = \frac{c \sigma^{ph}(\omega)}{4\pi\omega}. \quad (25)$$

Связь между сечениями «атомного» тормозного излучения и фотопоглощения приводит к существованию подобных структур в обоих спектрах при одних и тех же энергиях фотонов. Например, гигантским максимумам в $4d$ -спектрах фотопоглощения La и Xe, возникающим из-за наличия положительного потенциального барьера в эффективном потенциале для фотоэлектрона, соответствуют квазирезонансы подобной формы в спектрах тормозного излучения для тех же элементов [302, 303].

В спектре тормозного излучения, у его высокочастотного края, возможно также появление резонанса, обусловленного электронной компонентой излучения [297, 304]. Если электрон отдает почти всю свою энергию фотону, то в случае эффективного потенциала с положительным барьером медленный электрон может образовать с атомом-мишенью метастабильный комплекс (иными словами, вследствие существования во внутренней яме квазидискретного уровня с положительной энергией имеет место коллапс волновой функции свободного электрона). Таким образом было объяснено происхождение узких максимумов в спектрах тормозного излучения металлических La и Ce [305]. Расчет спектра для свободного атома La показал, что в спектре действительно появ-

ляется подобная структура, обусловленная резонансом в f -парциальной волне рассеянного электрона [304].

При большой кинетической энергии налетающего на атом электрона в спектре тормозного излучения становятся существенными мультипольные и релятивистские эффекты [299, 297]. Сравнение результатов релятивистских расчетов $d\sigma/d\omega$ в статическом приближении с волновыми функциями Дирака—Фока—Слэтера для атомов $2 \leq Z \leq 92$ при кинетических энергиях электрона $1 \text{ кэВ} \leq \varepsilon_1 \leq 2000 \text{ кэВ}$ с результатами нерелятивистских расчетов по формуле Зоммерфельда показывает [306], что вклад релятивистских эффектов в дифференциальное сечение при энергии 50 кэВ не превышает 20%, в то время как при энергии 500 кэВ у высоко-частотного края он достигает 100%.

Выражение для сечения электронного тормозного излучения в релятивистском одноэлектронном приближении получается так же, как и в нерелятивистском случае. При этом следует использовать релятивистский оператор взаимодействия электрона с электромагнитным полем (1.230), а плотность состояний рассеянного электрона определять, исходя из выражения для его полной энергии (E_2). Тогда

$$dq_2 = \frac{q_2 E_2}{\hbar^2 c^2} dE_2 d\Omega_2, \quad (26)$$

$$df = \frac{V}{(2\pi)^3} \frac{q_2 E_2}{\hbar^2 c^2} k^2 dk d\Omega_k dE_2 d\Omega_2. \quad (27)$$

Волновая функция свободного электрона в начальном состоянии нормируется на единичную плотность потока электронов

$$\psi_i = \frac{1}{\sqrt{v_1}} (2\pi)^{\frac{3}{2}} \psi_{q_1}^+(\mathbf{r}, \sigma) = \sqrt{\frac{(2\pi)^3 E_1}{\hbar q_1 c^2}} \psi_{q_1}^+(\mathbf{r}, \sigma), \quad (28)$$

а функция в конечном состоянии представляет $\psi_{q_2}^-$, нормированную на $\delta(\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2)$. Релятивистские функции $\psi^\pm$ в сферическом поле атома имеют вид разложений (5.24) через обобщенные сферические функции (1.170). С учетом вышесказанного сечение электронного тормозного излучения в первом порядке теории возмущений получается следующим:

$$\frac{d^3 \sigma_e}{d\omega d\Omega_k d\Omega_2} = \frac{(2\pi)^2 e^2}{c^4 \hbar^2} \frac{k E_1 E_2 q_2}{q_1} |\langle \psi_{q_2}^- | \boldsymbol{\alpha} \cdot \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}\rho} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} | \psi_{q_1}^+ \rangle|^2. \quad (29)$$

Интегрирование по углам рассеяния электрона осуществляется так же, как и в нерелятивистском приближении, путем подстановки в (29) разложений для $\psi^\pm$ (5.24) и использования свойства ортонормированности обобщенных сферических функций. Одноэлектронные матричные элементы релятивистских операторов мультипольных переходов между состояниями свободного электрона с заданными угловыми моментами имеют такую же спин-угловую часть, как и в случае перехода между состояниями дискретного спектра (1.271), (1.272). Если в эксперименте исполь-

зуются неполяризованные электроны и не измеряется поляризация тормозного излучения, то сечение следует усреднить по значениям проекции спина электрона в начальном состоянии и просуммировать по двум значениям проекции спина в конечном состоянии, а также по обоим направлениям поляризации фотона. Окончательно дифференциальное по частоте фотона сечение имеет выражение:

$$\omega \frac{d\sigma_e}{d\omega} = \frac{2\pi^2 k^2 E_1 E_2}{q_1^3 q_2^3 c^3 \hbar^3} \sum_{j_1 j_2 l_2} \sum_t k^{2t} \frac{(2t+1)(t+1)}{[(2t+1)!!]^2 t} \times \\ \times \{ |(q_2 j_2 l_2 \| {}_e O^{(t)} \| q_{11} j_1 l_1)|^2 + |(q_2 j_2 l_2 \| {}_m O^{(t)} \| q_{11} j_1 l_1)|^2 \}, \quad (30)$$

где ${}_e O^{(t)}$ и ${}_m O^{(t)}$ — соответственно одноэлектронные операторы электрического (1.268) и магнитного (1.269) мультипольных переходов; волновые функции нормированы по шкале волнового числа.

В [307] приведено другое эквивалентное выражение для дифференциального по частоте сечения, а также дано релятивистское выражение для дифференциального по частоте и направлению вылета фотона сечения, однако они еще содержат суммирование по проекции полного момента рассеиваемого электрона.

Тормозное излучение релятивистского электрона с учетом динамической поляризуемости рассеивающего его сложного атома рассмотрено в [308] и получены весьма простые выражения для сечения в области частот фотонов $\hbar\omega \gtrsim I_{nlj}$, а также для ультра-релятивистского случая $\hbar\omega \gg I_{nlj}$.

Угловое распределение электронного тормозного излучения при $\epsilon_1 < mc^2$ подобно распределению излучения электрического диполя с максимумом интенсивности, направленным перпендикулярно плоскости движения электрона (q_1, q_2). Излучение ультрарелятивистского электрона $\epsilon_1 \gg mc^2$ концентрируется вдоль q_1 в конусе, угловой раcтвор которого равен mc^2/ϵ_1 .

10.2. Рассеяние рентгеновских лучей атомами

В рассеянии рентгеновских лучей практически участвуют лишь электронные оболочки атома, так как оператор взаимодействия атома с электромагнитным полем содержит массу рассеивающей частицы в минус первой степени, и, таким образом, сечение этого процесса обратно пропорционально квадрату ее массы. Рассеивание от ядра начинает проявляться лишь для гамма-лучей при энергиях фотона 1 МэВ и более, а в рентгеновском диапазоне им можно пренебречь [309, 310].

Рассеяние рентгеновских лучей подразделяется на упругое (когерентное или рэлеевское) и неупругое (некогерентное). При упругом рассеянии сохраняется энергия фотона и тем самым его частота, но может измениться направление волнового вектора фо-

тона и/или его поляризация. Неупругое рассеяние в свою очередь делится на:

— комптоновское рассеяние, когда часть энергии кванта передается одному из электронов атома, и он вылетает из атома;

— комбинационное (рамановское) рассеяние, когда неупругое рассеяние фотона приводит к возбуждению атома на дискретный уровень (энергия фотона изменяется на величину, равную энергии перехода в атоме).

В обоих случаях фотон теряет часть своей энергии, поэтому его частота уменьшается.

Упругое рассеяние рентгеновских лучей на атомах, расположенных в определенном порядке, приводит к дифракционным явлениям. Известна дифракция рентгеновских лучей от кристаллов, а также от жидкостей. Даже в газе имеются некоторые корреляции во взаимном расположении атомов или молекул (они не могут приблизиться друг к другу меньше некоторого расстояния), поэтому для газа большой плотности тоже возможна слабая межуатомная интерференция [1, 311]. Газ можно считать беспорядочным скоплением атомов, если в нем среднее расстояние между атомами значительно больше длины волны рассеиваемых лучей. Тогда полная интенсивность рассеянного излучения определяется одноатомной величиной — сечением рассеяния σ_s . Аналогично поглощению рентгеновских лучей можно ввести линейный коэффициент рассеяния

$$\mu_s = \sigma_s N_0, \quad (31)$$

где N_0 — число атомов в единичном объеме газа. Вместо μ_s чаще используется массовый коэффициент рассеяния [1]

$$\mu_m = \mu_s / \rho = \sigma_s / M, \quad (32)$$

где M — масса атома.

Рассеяние рентгеновских лучей в некотором направлении характеризуется дифференциальным сечением рассеяния (ось z совмещена с направлением первичного пучка лучей):

$$d\sigma_s = \frac{dn(\omega_2; \theta, \varphi)}{j_1(\omega_1)}. \quad (33)$$

Здесь $j_1(\omega_1)$ — плотность потока падающих фотонов с частотой ω_2 , $\omega_2 + d\omega_2$ за единицу времени в пространственный угол Ω , $\Omega + d\Omega$;

$$dn(\omega_2; \theta, \varphi) = j_2(\omega_2; \theta, \varphi) d\omega_2 dS = j_2(\omega_2; \theta, \varphi) R^2 d\omega_2 d\Omega, \quad (34)$$

где j_2 — плотность потока рассеянных фотонов; R — расстояние от атома до точки их измерения; dS и $d\Omega$ соответственно элементы площади и пространственного угла.

Подставляя (34) в (33) и используя соотношение между плотностью потока и интенсивностью

$$I_1(\omega_1) = \hbar \omega_1 j_1(\omega_1), \quad I_2(\omega_2; \theta, \varphi) = \hbar \omega_2 j_2(\omega_2; \theta, \varphi), \quad (35)$$

находим

$$\frac{d^2 \sigma_s}{d\Omega d\omega_2} = \frac{I_2(\omega_2; \theta, \varphi) R^2}{I_1(\omega_1)} \frac{\omega_1}{\omega_2} \left(\int \frac{d^3 \sigma_s}{d\Omega d\omega_2} d\Omega d\omega_2 = \sigma_s \right). \quad (36)$$

В случае упругого рассеяния вместо (36) имеем

$$\frac{d\sigma_{es}}{d\Omega} = \frac{I_2(\theta, \varphi) R^2}{I_1}. \quad (36a)$$

Получим выражение для дифференциального сечения рассеяния в нерелятивистском приближении. Рассеяние фотона представляет собой двухфотонный процесс: один квант рентгеновских лучей с частотой ω_1 , волновым вектором $\mathbf{k}_1$ и поляризацией q_1 исчезает, а другой фотон $\omega_2 \mathbf{k}_2 q_2$ возникает. Основной член оператора взаимодействия атома с электромагнитным полем H_1' (1.232) является однофотонным оператором, поэтому его матричный элемент в первом порядке теории возмущений не вносит вклада в сечение рассеяния. Оно определяется матричным элементом оператора

$$H_2' = \frac{e^2}{2mc^2} \sum_j \mathbf{A}(\mathbf{r}_j)^2, \quad (37)$$

а также вкладом от оператора

$$H_1' = -\frac{e}{mc} \sum_j \mathbf{p}_j \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}_j) \quad (38)$$

во втором порядке теории возмущений (суммирование в (37) и (38) проводится по координатам всех электронов атома). Обе части амплитуды рассеяния квадратичны по векторному потенциалу и имеют одинаковый порядок величины.

В матричный элемент оператора $\mathbf{A}(\mathbf{r}_j)^2$ относительно начального состояния с одним фотоном $\mathbf{k}_1 q_1$ и конечного состояния с одним фотоном $\mathbf{k}_2 q_2$ дает вклад лишь следующий член разложения этого оператора:

$$2\hat{\epsilon}_{\mathbf{k}_1 q_1} \cdot \hat{\epsilon}_{\mathbf{k}_2 q_2} a_{\mathbf{k}_1 q_1} a_{\mathbf{k}_2 q_2}^* e^{i(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2) \cdot \mathbf{r}}. \quad (39)$$

Используя выражения для матричных элементов операторов a (1.234) и a^* (1.235) и вводя обозначения

$$\hat{\epsilon}_1 \equiv \hat{\epsilon}_{\mathbf{k}_1 q_1}, \quad \hat{\epsilon}_2 \equiv \hat{\epsilon}_{\mathbf{k}_2 q_2}, \quad \mathbf{k} = \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2, \quad (40)$$

матричный элемент оператора H_2' представляем в виде:

$$M_{fi}' = \langle f | H_2' | i \rangle = \frac{2\pi\hbar e^2}{mV\sqrt{\omega_1 \omega_2}} \hat{\epsilon}_1 \cdot \hat{\epsilon}_2 \langle \gamma_2 | \sum_j e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j} | \gamma_1 \rangle, \quad (41)$$

где γ_1 и γ_2 — начальное и конечное состояния атома; $\hbar \mathbf{k}$ — импульс, переданный фотоном атому.

Такой же переход

$$i \equiv \gamma_1 \mathbf{k}_1 \rho_1 \rightarrow f \equiv \gamma_2 \mathbf{k}_2 \rho_2$$

под действием оператора H'_1 возможен лишь через промежуточные состояния:

n — в котором отсутствуют фотоны, а атом находится в возбужденном состоянии γ ;

n' — в котором содержатся по одному фотону $\mathbf{k}_{1Q1}$ и $\mathbf{k}_{2Q2}$ и атом в состоянии γ' .

Соответствующие матричные элементы равны:

$$\langle n | H'_1 | i \rangle = -\frac{e}{m} \left[\frac{2\pi\hbar}{V\omega_1} \right]^{\frac{1}{2}} \langle \gamma | \sum_j \hat{\mathbf{e}}_1 \cdot \mathbf{p}_j e^{i\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r}_j} | \gamma_1 \rangle, \quad (42)$$

$$\langle f | H'_1 | n \rangle = -\frac{e}{m} \left[\frac{2\pi\hbar}{V\omega_2} \right]^{\frac{1}{2}} \langle \gamma_2 | \sum_j \hat{\mathbf{e}}_2 \cdot \mathbf{p}_j e^{-i\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{r}_j} | \gamma \rangle, \quad (43)$$

$$\langle n' | H'_1 | i \rangle = -\frac{e}{m} \left[\frac{2\pi\hbar}{V\omega_2} \right]^{\frac{1}{2}} \langle \gamma' | \sum_j \hat{\mathbf{e}}_2 \cdot \mathbf{p}_j e^{-i\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{r}_j} | \gamma_1 \rangle, \quad (44)$$

$$\langle f | H'_1 | n' \rangle = -\frac{e}{m} \left[\frac{2\pi\hbar}{V\omega_1} \right]^{\frac{1}{2}} \langle \gamma_2 | \sum_j \hat{\mathbf{e}}_1 \cdot \mathbf{p}_j e^{i\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r}_j} | \gamma' \rangle. \quad (45)$$

Амплитуда процесса, определяемая оператором H'_1 во втором порядке теории возмущений, согласно (1.244), равна:

$$M''_{if} = \sum_n \frac{\langle f | H'_1 | n \rangle \langle n | H'_1 | i \rangle}{E_i - E_n} + \sum_{n'} \frac{\langle f | H'_1 | n' \rangle \langle n' | H'_1 | i \rangle}{E_i - E_{n'}}, \quad (46)$$

где

$$E_i = E(\gamma_1), \quad E_n = E(\gamma), \quad E_{n'} = E(\gamma') + \hbar\omega_1 + \hbar\omega_2. \quad (47)$$

Суммарная амплитуда процесса при подстановке (42)–(45) в (46) получается в виде:

$$\begin{aligned} M_{fi} = & \frac{2\pi e^2}{mV} \frac{\hbar}{V\omega_1\omega_2} \left\{ \hat{\mathbf{e}}_1 \cdot \hat{\mathbf{e}}_2 \langle \gamma_2 | \sum_j e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j} | \gamma_1 \rangle + \right. \\ & + \frac{1}{m} \sum_{\gamma} \frac{\langle \gamma_2 | \sum_j \hat{\mathbf{e}}_2 \cdot \mathbf{p}_j e^{-i\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{r}_j} | \gamma \rangle \langle \gamma | \sum_j \hat{\mathbf{e}}_1 \cdot \mathbf{p}_j e^{i\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r}_j} | \gamma_1 \rangle}{E(\gamma_1) - E(\gamma) + \hbar\omega_1} + \\ & \left. + \frac{1}{m} \sum_{\gamma'} \frac{\langle \gamma_2 | \sum_j \hat{\mathbf{e}}_1 \cdot \mathbf{p}_j e^{i\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r}_j} | \gamma' \rangle \langle \gamma' | \sum_j \hat{\mathbf{e}}_2 \cdot \mathbf{p}_j e^{-i\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{r}_j} | \gamma_1 \rangle}{E(\gamma_1) - E(\gamma') - \hbar\omega_2} \right\}. \quad (48) \end{aligned}$$

Чтобы выражение оставалось справедливым и для энергии фотона, при которой знаменатель становится равным нулю, в нем следует заменить энергию промежуточного уровня комплексной величиной [289, 309, 310]

$$E(\gamma) \rightarrow E(\gamma) - \frac{i\Gamma(\gamma)}{2}, \quad (49)$$

где $\Gamma(\gamma)$ — естественная ширина этого уровня (ср. с (2.87)).

Пусть γ_2 является состоянием дискретного спектра. Тогда (48) при $\gamma_1 = \gamma_2$ и $\omega_1 = \omega_2$ описывает упругое рассеяние, а при $\gamma_1 \neq \gamma_2$, $\omega_1 \neq \omega_2$ — комбинационное рассеяние. Выражения для сечений этих процессов получаются путем подстановки амплитуды (48) в формулу для вероятности перехода (1.236) и использования соотношения между сечением и вероятностью (1.245). В конечном состоянии имеется лишь одна свободная частица — фотон, поэтому следует брать

$$df = \frac{V}{(2\pi)^3} k_2^2 d\Omega dk_2. \quad (50)$$

Из-за наличия δ -функции от энергии интегрирование по dk_2 сводится к дополнительному множителю $(\hbar c)^{-1}$. Окончательно

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma_s(\gamma_1 \rightarrow \gamma_2)}{d\Omega} = & \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \frac{\omega_2}{\omega_1} \left| \hat{\epsilon}_1 \cdot \hat{\epsilon}_2 \langle \gamma_2 | \sum_j e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j} | \gamma_1 \rangle + \right. \\ & + \frac{1}{m} \sum_{\gamma} \frac{\langle \gamma_2 | \sum_j \hat{\epsilon}_2 \cdot \mathbf{p}_j e^{-i\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{r}_j} | \gamma \rangle \langle \gamma | \sum_j \hat{\epsilon}_1 \cdot \mathbf{p}_j e^{i\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r}_j} | \gamma_1 \rangle}{E(\gamma_1) - E(\gamma) + \hbar\omega_1} + \\ & \left. + \frac{1}{m} \sum_{\gamma'} \frac{\langle \gamma_2 | \sum_j \hat{\epsilon}_1 \cdot \mathbf{p}_j e^{i\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r}_j} | \gamma' \rangle \langle \gamma' | \sum_j \hat{\epsilon}_2 \cdot \mathbf{p}_j e^{-i\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{r}_j} | \gamma_1 \rangle}{E(\gamma_1) - E(\gamma') - \hbar\omega_2} \right|^2, \quad (51) \end{aligned}$$

где e^2/mc^2 равно классическому радиусу электрона r_0 . Первый член в амплитуде рассеяния называется нормальным, а члены, содержащие энергию в знаменателе, — дисперсионными или аномальными членами.

Для мягких рентгеновских лучей, длина волны которых больше размеров атома, экспоненциальные множители, содержащиеся в (51), во внутренней области атома практически постоянны. Тогда

$$\frac{d\sigma_s(\gamma_1 \rightarrow \gamma_2)}{d\Omega} = r_0^2 \frac{\omega_2}{\omega_1} \left| \hat{\epsilon}_1 \cdot \hat{\epsilon}_2 \delta(\gamma_1, \gamma_2) + \right.$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{1}{m} \sum_{\gamma} \frac{\langle \gamma_2 | \sum_j \hat{\epsilon}_2 \cdot \mathbf{p}_j | \gamma \rangle \langle \gamma | \sum_j \hat{\epsilon}_1 \cdot \mathbf{p}_j | \gamma_1 \rangle}{E(\gamma_1) - E(\gamma) + \hbar \omega_1} + \\
& + \frac{1}{m} \sum_{\gamma'} \frac{\langle \gamma_2 | \sum_j \hat{\epsilon}_1 \cdot \mathbf{p}_j | \gamma' \rangle \langle \gamma' | \sum_j \hat{\epsilon}_2 \cdot \mathbf{p}_j | \gamma_1 \rangle}{E(\gamma_1) - E(\gamma') - \hbar \omega_2} \Big|^2. \quad (52)
\end{aligned}$$

В первом члене из-за ортогональности волновых функций появилась $\delta(\gamma_1, \gamma_2)$, следовательно, в этом приближении комбинационное рассеяние описывается лишь дисперсионными членами.

При уменьшении длины волны λ рентгеновских лучей экспоненты в (51) перестают быть постоянными величинами внутри атома. Чем меньше λ , тем быстрее осциллирует функция $e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$, что приводит к уменьшению сечений упругого и комбинационного рассеяний [289].

Роль дисперсионных членов возрастает резонансным образом, когда энергия падающего фотона приближается к энергии возбуждения атома. Это явление называется аномальным или резонансным рассеянием. При удалении от характеристических атомных частот рассеяние рентгеновских лучей в основном определяется нормальным членом и приближенно может быть аппроксимировано следующим образом:

$$\frac{d\sigma_s(\gamma_1 \rightarrow \gamma_2)}{d\Omega} = r_0^2 \frac{\omega_2}{\omega_1} (\hat{\epsilon}_1 \cdot \hat{\epsilon}_2)^2 \left| \langle \gamma_2 | \sum_j e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j} | \gamma_1 \rangle \right|^2. \quad (53)$$

Если $\omega_2 = \omega_1$, то множитель у квадрата модуля амплитуды совпадает с сечением рассеяния рентгеновских лучей свободным классическим электроном (это рассеяние может быть только упругим)

$$\left(\frac{d\sigma_s}{d\Omega} \right)_0 = r_0^2 (\hat{\epsilon}_1 \cdot \hat{\epsilon}_2)^2. \quad (54)$$

Выражение (54) называется формулой Томсона.

Дифференциальное сечение (53), как и (54), достигает максимума, когда векторы поляризации падающего и рассеянного фотонов имеют одинаковое или противоположное направления.

Разложим вектор $\hat{\epsilon}_2$ на две независимые компоненты: $\epsilon_{2\perp}$, перпендикулярную $\hat{\epsilon}_1$, и $\epsilon_{2\parallel}$, находящуюся в плоскости $(\mathbf{k}_2, \hat{\epsilon}_1)$ ($\epsilon_{2\parallel} \perp \epsilon_{2\perp}$). Обозначим φ — угол между плоскостями $(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2)$ и $(\mathbf{k}_2, \hat{\epsilon}_1)$ и θ — угол рассеяния (угол между направлениями падающего и рассеянного фотонов). Это позволяет записать

$$(\hat{\epsilon}_1 \cdot \hat{\epsilon}_2)^2 = 1 - \sin^2 \theta \cos^2 \varphi. \quad (55)$$

Если рассеиваются неполяризованные рентгеновские лучи, то (55) следует усреднить по направлению первичного фотона, т. е. по углу φ . С учетом

$$\overline{\cos^2 \varphi} = 1/2 \quad (56)$$

зависимость сечения упругого рассеяния неполяризованных лучей от угла рассеяния описывается множителем $(1 + \cos^2 \theta)$:

$$\frac{d\sigma_s}{d\Omega} = \frac{r_0^2}{2} (1 + \cos^2 \theta) \left| \langle \gamma | \sum_j e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j} | \gamma \rangle \right|^2. \quad (57)$$

Такое же угловое распределение характерно и рассеянию классическим электроном:

$$\left(\frac{d\sigma_s}{d\Omega} \right)_0 = \frac{r_0^2}{2} (1 + \cos^2 \theta). \quad (58)$$

Интегрируя (58) по углам, получаем выражение для полного томсоновского рассеяния:

$$\sigma_0 = \frac{8\pi}{3} r_0^2 \approx 6,65 \cdot 10^{-27} \text{ м}^2. \quad (59)$$

Согласно (57), (58), сечение упругого рассеяния атомом может быть выражено через сечение рассеяния свободным классическим электроном

$$\frac{d\sigma_{el}}{d\Omega} = \left(\frac{d\sigma_s}{d\Omega} \right)_0 |f|^2, \quad (60)$$

где f — атомный формфактор, заключающий в себе всю зависимость сечения от структуры атома

$$f = \langle \gamma | \sum_j e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j} | \gamma \rangle. \quad (61)$$

Оператор $e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$ разлагается в ряд по операторам сферических функций $C^{(t)}$ различного ранга t (4.31). Если рассеивающий атом обладает сферической симметрией, то в процессе рассеяния должен сохраняться полный момент количества движения атома J , а амплитуда не должна зависеть от его проекции M [78]. Поэтому в разложении оператора следует учитывать лишь скалярную часть — единственный член с $t=0$. Матричный элемент скалярного оператора, согласно разд. 1.3, равен сумме одноэлектронных матричных элементов, каждый из которых умножен на число электронов в соответствующей оболочке:

$$f = \sum_{nl} N_{nl} \langle nl | j_0 | nl \rangle. \quad (62)$$

Здесь

$$\langle nl | j_0 | nl \rangle = \int_0^\infty P_{nl}^2(r) j_0(kr) dr = \int_0^\infty P_{nl}^2(r) \frac{\sin kr}{kr} dr, \quad (63)$$

$$k = |\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2| = 2k_1 \sin \frac{\theta}{2} = \frac{4\pi}{\lambda_1} \sin \frac{\theta}{2}, \quad (64)$$

где j_0 — сферическая функция Бесселя нулевого порядка; θ — угол между волновыми векторами падающего и рассеянного фотонов.

Поле атома с открытыми оболочками уже не является полностью сферически симметричным, однако с учетом приближенности модели этим искажением можно пренебречь и тоже использовать формулу (62).

При $\theta=0$ (рассеяние вперед) имеем

$$\langle nl | j_0 | nl \rangle = 1, \quad f = \sum_{nl} N_{nl} = N, \quad (65)$$

т. е. в используемой модели атом рассеивает упруго вперед как N свободных электронов.

Этот результат, как и физический смысл формфактора, становится более ясным, если формфактор (62) выразить через сферически усредненную плотность вероятности нахождения электронов в атоме $\rho(r)$ (1.151):

$$f = 4\pi \int \rho(r) \frac{\sin kr}{kr} r^2 dr. \quad (66)$$

Эта формула сначала была получена классически в качестве множителя, корректирующего сечение рассеяния с учетом распределения электронного заряда в атоме. Рассеяние электромагнитных волн вперед различными точками атома не приводит к разности фаз, поэтому распределенный заряд рассеивает в этом направлении как N точечных электронов. При наблюдении под другим углом волны, рассеянные различными точками атома, уже проходят неравные пути и складываются со сдвигом по фазе, поэтому

$$f(\theta) \leq f(0) = N. \quad (67)$$

При малых углах рассеяния каждая оболочка i вносит в формфактор вклад $f_i(k)$, приблизительно равный числу электронов в оболочке. Как следует из результатов систематических расчетов сечения упругого рассеяния [312], $f_i(k)$ слабо зависит от переданного импульса, пока $\hbar k$ меньше среднего импульса электрона на орбите с главным квантовым числом n :

$$k < k_n \approx \frac{1}{\hbar a_n} = \frac{Z \alpha m c}{n^2 \hbar^2}, \quad (68)$$

где a_n — радиус n -й боровской орбиты.

Когда k превышает k_n , величина $f_i(k)$ начинает быстро уменьшаться. Поскольку k_n обратно пропорционально радиусу соответствующей орбиты, то при возрастании k сначала уменьшается вклад в сечение от внешних оболочек, затем — от промежуточных, и при больших значениях переданного импульса рентгеновские лучи в основном рассеиваются лишь самой глубокой K -оболочкой.

Приближение формфактора теряет силу с возрастанием роли дисперсионных членов, что происходит при энергиях фотона, близких к энергиям связи электронов в атоме, а также для больших

значений переданного импульса и больших углов θ , когда нормальный член имеет малую величину.

В случае упругого рассеяния вперед без изменения поляризации дисперсионные члены могут быть учтены как поправка к формфактору, которая при комплексном знаменателе в (51) имеет реальную и мнимую части:

$$f(\omega) = N + f'(\omega) + if''(\omega). \quad (69)$$

Мнимая часть $f''(\omega)$ в дипольном приближении выражается через динамическую поляризуемость атома, а при помощи оптической теоремы (5.60) — через сечение фотопоглощения атома $\sigma^{ph}(\omega)$ [309, 313]:

$$f''(\omega) = \frac{\omega}{4\pi c r_0} \sigma^{ph}(\omega). \quad (70)$$

Вследствие аналитичности амплитуды рассеяния реальная часть поправки $f'(\omega)$ связана с $f''(\omega)$ дисперсионным соотношением, поэтому тоже выражается через $\sigma^{ph}(\omega)$:

$$f'(\omega) = \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega_1 f''(\omega_1)}{\omega_1^2 - \omega^2} d\omega_1 = \frac{1}{2\pi^2 c r_0} P \int_0^\infty \frac{\omega_1^2 \sigma^{ph}(\omega_1)}{\omega_1^2 - \omega^2} d\omega_1. \quad (71)$$

Атомный формфактор упругого рассеяния рентгеновских лучей вперед позволяет определить показатель преломления этих лучей [309]

$$n(\omega) = 1 - 2\pi \left(\frac{c}{\omega}\right)^2 r_0 \sum_a N_a f_a(\omega), \quad (72)$$

где N_a — число атомов сорта a в единичном объеме газа, а $f_a(\omega)$ — соответствующий формфактор упругого рассеяния вперед.

Соотношение (69) приближенно описывает также рассеяние на малые углы ($f'(\omega)$ и $f''(\omega)$ слабо зависят от угла рассеяния θ). Иногда для мягких рентгеновских лучей оно распространяется, и на большие углы [313], хотя это делается без достаточного теоретического обоснования [314, 315].

Почти все расчеты как нормального, так и аномального рассеяния рентгеновских лучей выполнены в одноэлектронном приближении; хорошее согласие этих результатов с экспериментальными данными свидетельствует о том, что отдельные электроны рассеивают лучи почти независимо друг от друга [312]. Отметим, что в таком приближении дисперсионные члены могут дать нефизические резонансы, соответствующие запрещенным принципом Паули переходам в заполненные оболочки, однако они исчезают при суммировании по всем электронам атома [312, 315]. Корреляционные эффекты вносят заметный вклад как в полное сечение, так и в угловое распределение в основном при малых энергиях рассеиваемых фотонов — порядка 100 эВ и менее [316, 315]. Их

относительное влияние уменьшается для тяжелых атомов с большим числом внутренних оболочек.

С другой стороны, при увеличении энергии рентгеновских лучей (примерно от 20 кэВ для $_{13}\text{Al}$ и 150 кэВ для $_{82}\text{Pb}$ [312, 309]) становятся важными релятивистские и мультипольные эффекты.

Выражения для амплитуды и сечения рассеяния рентгеновских лучей в релятивистском приближении получаются тем же путем, что и в нерелятивистском приближении. Релятивистский оператор взаимодействия электромагнитного поля с атомом (1.230) содержит лишь один член, линейный по $\mathbf{A}$. Таким образом, искомое выражение можно получить просто из (51), опуская в нем нормальный член, заменяя в дисперсионных членах $\mathbf{p}$ на $\boldsymbol{\alpha}$ и умножая сечение на дополнительный множитель $(mc)^4$, учитывающий различие постоянных, входящих в операторы H' (1.230) и H'_1 (38). Кроме того, волновые функции, энергия и масса электрона меняются на релятивистские величины:

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma_s(\gamma_1 \rightarrow \gamma_2)}{d\Omega} = e^4 \frac{\omega_2}{\omega_1} & \left| \sum_{\gamma} \frac{(\gamma_2 | \sum_j \hat{\epsilon}_2 \cdot \boldsymbol{\alpha}_j e^{-i\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{r}_j} | \gamma) (\gamma | \sum_j \epsilon_1 \cdot \boldsymbol{\alpha}_j e^{i\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r}_j} | \gamma_1)}{E(\gamma_1) - E(\gamma) + \hbar\omega_1} + \right. \\ & \left. + \sum_{\gamma'} \frac{(\gamma_2 | \sum_j \hat{\epsilon}_1 \cdot \boldsymbol{\alpha}_j e^{i\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r}_j} | \gamma') (\gamma' | \sum_j \hat{\epsilon}_2 \cdot \boldsymbol{\alpha}_j e^{-i\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{r}_j} | \gamma_1)}{E(\gamma_1) - E(\gamma') - \hbar\omega_2} \right|^2. \end{aligned} \quad (73)$$

Суммирование в (73) должно проводиться по состояниям электронов как с отрицательной, так и с положительной энергией. В нерелятивистском пределе от сумм первого типа происходит нормальный или формфакторный член, а от сумм второго типа — дисперсионные члены [78].

Приблизительно релятивистские поправки к нормальному члену при $\gamma_1 = \gamma_2$ могут быть учтены путем введения модифицированного формфактора, вклад в который от электрона nlj равен [315]:

$$f_{nlj}(k) = 4\pi \int_0^\infty \rho_{nlj}(r) \frac{\sin kr}{kr} \frac{mc^2}{mc^2 - I_{nlj} - V_{nlj}(r)} r^2 dr. \quad (74)$$

Здесь I_{nlj} — энергия связи электрона nlj ; $V_{nlj}(r)$ — потенциальная энергия электрона nlj ; $\rho_{nlj}(r)$ — релятивистская плотность вероятности нахождения электрона в атоме:

$$\rho_{nlj}(r) = \frac{1}{4\pi r^3} [P_{nlj}^2(r) + Q_{nlj}^2(r)]. \quad (75)$$

Учет релятивистских эффектов приводит к сжиманию волновых функций внутренних электронов и, таким образом, к возрастанию формфактора и сечения упругого рассеяния [315].

По сравнению с упругим рассеянием комбинационное рассеяние рентгеновских лучей представляет собой слабый и еще мало

исследованный эффект. При комбинационном рассеянии энергия кванта для всех углов рассеяния изменяется на дискретную величину — энергию возбуждения атома:

$$\hbar\omega_k = \hbar\omega - (E_n - E_0) \quad (76)$$

(E_0 — энергия основного состояния атома; E_n — энергия возбужденного состояния), поэтому при воздействии на атом монохроматическими лучами возможно возникновение линий со сдвинутой частотой. От эмиссионных линий они отличаются тем, что зависят не только от структуры энергетических уровней атома, но и от частоты рассеиваемых фотонов. Обычно слабая комбинационная линия наблюдается на крыле максимума комптоновского рассеяния [10].

Возможно возникновение и более интенсивных резонансных комбинационных линий, это имеет место, когда энергия рассеиваемых лучей приближенно равна энергии связи электрона во внутренней оболочке атома [317, 310]. Резонансный комбинационный эффект обуславливается членом в сечении (51), содержащим знаменатель $E(\gamma_1) - E(\gamma) + \hbar\omega_1$. Резонансное рассеяние происходит при энергии $\hbar\omega_1 \approx E(\gamma) - E(\gamma_1)$ через промежуточное виртуальное состояние $\gamma \equiv n_1 l_1^{-1} n l$, содержащее вакансию во внутренней оболочке и возбужденный электрон $n l$, в конечное состояние системы $n_2 l_2^{-1} n l + \hbar\omega_2$. (Например, максимум резонансного комбинационного рассеяния возникает при рассеянии неоном рентгеновских лучей с $\hbar\omega_1 \approx I_{1s} - I_{3p}$ путем образования иона в состоянии $2p^{-1}3p$ и фотона $\hbar\omega_2 = I_{1s} - I_{2p}$ — промежуточное состояние представляет $1s^{-1}3p$.) Промежуточное состояние может распадаться также нерезонансным путем (конечное состояние содержит электрон в непрерывном спектре) — соответствующий процесс называется резонансным комбинационным оже-эффектом [318].

Если энергия фотона больше энергии ионизации оболочки, то становится возможным неупругое комптоновское рассеяние от электронов этой оболочки. Так как в процессе рассеяния появляется свободный электрон, смещенная линия имеет широкое распределение интенсивности [289].

Амплитуда комптоновского рассеяния в нерелятивистском приближении описывается той же общей формулой (48), только γ_2 уже соответствует состоянию системы ион+свободный электрон.

Роль комптоновского рассеяния по сравнению с упругим релеевским рассеянием растет при увеличении частоты фотонов. Причина кроется в том, что осциллирующий множитель $e^{ik \cdot r}$ в амплитуде комптоновского рассеяния компенсируется комплексно сопряженной волновой функцией свободного электрона $e^{-iq \cdot r}$ (если его импульс значительно больше импульса электрона в начальном связанном состоянии, то $q_2 \approx k_1 - k_2 = k$).

Если энергия, передаваемая фотоном электрону атома, значительно больше его энергии связи, то такой электрон рассеивает рентгеновские лучи подобно свободному электрону — вклад дис-

персионных членов в амплитуду рассеяния является незначительным. Поскольку именно при больших переданных импульсах и энергиях рассеиваемых фотонов эффект Комптона становится доминирующим процессом в рассеивании лучей, то для описания этого эффекта обычно в амплитуде учитывается лишь нормальный член. Опуская в матричном элементе (48) дисперсионные члены, подставляя его в (1.236) и конкретизируя для конечного состояния системы, содержащей фотон и свободный электрон, дифференциал

$$df = \frac{V}{(2\pi)^3} k_2^2 dk_2 d\Omega dq_2, \quad (77)$$

находим (ради краткости спин электрона здесь и далее не будем рассматривать):

$$\begin{aligned} \frac{d^3 \sigma_c}{d\omega_2 d\Omega dq_2} &= \hbar r_0^2 \frac{\omega_2}{\omega_1} (\hat{\epsilon}_1 \cdot \hat{\epsilon}_2)^2 \sum_{\gamma_2} \left| \langle \gamma_2 \mathbf{q}_2 | \sum_j e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j} | \gamma_1 \rangle \right|^2 \times \\ &\times \delta \left(E(\gamma_1) + \hbar \omega_1 - E(\gamma_2) - \hbar \omega_2 - \frac{\hbar^2 q_2^2}{2m} \right), \end{aligned} \quad (78)$$

где $\mathbf{q}_2$ — волновой вектор свободного электрона; γ_1, γ_2 — начальное и конечное состояния атома; ω_1, ω_2 — частота падающего и рассеянного фотона; $\hat{\epsilon}_1, \hat{\epsilon}_2$ — единичные векторы его поляризации; $d\Omega$ — элемент пространственного угла вылета рассеянного фотона; $\mathbf{k} = \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2$.

Дифференциальное сечение можно выразить через сечение рассеяния классического электрона (54)

$$\begin{aligned} \frac{d^3 \sigma_c}{d\omega_2 d\Omega} &= \left(\frac{d\sigma_s}{d\Omega} \right)_0 \hbar \frac{\omega_2}{\omega_1} \sum_{\gamma_2} \int \left| \langle \gamma_2 \mathbf{q}_2 | \sum_j e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j} | \gamma_1 \rangle \right|^2 \times \\ &\times \delta \left(E(\gamma_1) - E(\gamma_2) + \hbar(\omega_1 - \omega_2) - \frac{\hbar^2 q_2^2}{2m} \right) d\mathbf{q}_2. \end{aligned} \quad (79)$$

При расчете сечения комптоновского рассеяния широко применяется импульсное приближение [14, 319, 320]. Оно следует из (79), если сделать ряд предположений: 1) электроны атома рассеивают рентгеновские лучи независимо друг от друга; 2) волновая функция комптоновского электрона соответствует плоской волне

$$\psi_{\mathbf{q}_2}(\mathbf{r}) = (2\pi)^{-\frac{3}{2}} e^{i\mathbf{q}_2 \cdot \mathbf{r}}; \quad (80)$$

3) в δ -функции можно опустить энергию связи электрона в атоме $E(\gamma_2) - E(\gamma_1)$, которая значительно меньше переданной энергии.

Одноэлектронный матричный элемент оператора $e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$ относительно функции (80) равен:

$$\langle \mathbf{q}_2 | e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} | a \rangle = (2\pi)^{-\frac{3}{2}} \int \psi_a(\mathbf{r}) e^{i(\mathbf{k} - \mathbf{q}_2) \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r}. \quad (81)$$

Согласно закону сохранения импульса, $\hbar(\mathbf{q}_2 - \mathbf{k})$ равно импульсу электрона в начальном состоянии $\hbar\mathbf{q}_1$ и правая часть (81) является (с точностью до множителя $\hbar^{-3/2}$) волновой функцией электрона a в импульсном представлении:

$$u_a(\mathbf{p}) = \hbar^{-3/2} u_a(\mathbf{q}), \quad u_a(\mathbf{q}) = (2\pi)^{-\frac{3}{2}} \int \psi_a(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r}. \quad (82)$$

Следовательно,

$$\frac{d^2\sigma_c}{d\omega_2 d\Omega} = \left(\frac{d\sigma_s}{d\Omega} \right)_0 \hbar \frac{\omega_2}{\omega_1} \sum_a \int |u_a(\mathbf{q}_1)|^2 \delta\left(\hbar\omega_1 - \hbar\omega_2 - \frac{\hbar^2 q_2^2}{2m}\right) d\mathbf{q}_2. \quad (83)$$

Используя законы сохранения импульса и энергии, а также малость $\mathbf{q}_1$ по сравнению с $\mathbf{k}$, получаем соотношение

$$\omega_1 - \omega_2 \approx \frac{\hbar q_2^2}{2m} = \frac{\hbar(\mathbf{q}_1 + \mathbf{k})^2}{2m} \simeq \frac{\hbar}{2m} (k^2 + 2\mathbf{q}_1 \cdot \mathbf{k}) \quad (84)$$

или, совмещая ось z с волновым вектором $\mathbf{k}$, имеем

$$\omega_1 - \omega_2 = \frac{\hbar}{2m} (k^2 + 2kq_{1z}). \quad (85)$$

Для длин волн, удовлетворяющих условию $\lambda_1, \lambda_2 \gg \lambda_2 - \lambda_1$, это соотношение с учетом (64) принимает вид

$$\Delta\lambda = \lambda_2 - \lambda_1 = \frac{2\hbar}{mc} \sin^2 \frac{\theta}{2} + \frac{2\hbar\lambda_1}{mc} \sin \frac{\theta}{2} q_{1z}, \quad (86)$$

где θ — угол рассеяния фотона; λ_1 и λ_2 — длины волн соответственно до и после рассеяния.

Первый член в (86) совпадает с известной формулой для комптоновского рассеяния свободным покоящимся электроном. Этот сдвиг не зависит от частоты фотона и при $\theta = \pi/2$ равен универсальной постоянной — комптоновской длине волны

$$\lambda_c = \hbar/mc = 0,00243 \text{ нм}. \quad (87)$$

Второй член в (86) описывает дополнительный сдвиг длины волны из-за наличия у атомного электрона составляющей импульса вдоль направления вектора $\mathbf{k}$. Распределение электронов в атоме по импульсам приводит к расширению сдвинутой линии и обуславливает ее форму (комптоновский профиль).

При заданных $\mathbf{k}_1$ и $\mathbf{k}_2$ из соотношения $\mathbf{q}_2 = \mathbf{q}_1 + \mathbf{k}$ следует $d\mathbf{q}_2 = d\mathbf{q}_1$. Содержащаяся в (83) δ -функция ограничивает интегрирование в импульсном пространстве по $d\mathbf{q}_1$ плоскостью, перпендикулярной переданному импульсу. Сечение комптоновского рассеяния в импульсном представлении принимает вид [320]:

$$\frac{d^2\sigma_c}{d\omega_2 d\Omega} = \left(\frac{d\sigma_s}{d\Omega} \right)_0 \frac{\omega_2}{\omega_1} \frac{m}{\hbar k} J(Q), \quad (88)$$

где Q — проекция волнового вектора атомного электрона на направление переданного импульса фотона, определяемая, согласно (85), соотношением

$$Q = \frac{\mathbf{q} \cdot \mathbf{k}}{k} = \frac{m}{\hbar k} (\omega_1 - \omega_2) - \frac{k}{2}. \quad (89)$$

$J(Q)$ — функция распределения волновых векторов электронов в атоме

$$J(Q) = \sum_a J_a(Q), \quad (90)$$

представляющая собой сумму функций распределения отдельных электронов

$$J_a(Q) \equiv J_a(q_z) = \int \int |u_a(\mathbf{q})|^2 dq_x dq_y. \quad (91)$$

Выражение для $u_a(\mathbf{q})$ может быть упрощено путем использования факторизации координатной волновой функции (1.6) и разложения $e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}}$ по сферическим функциям (4.31):

$$u_{nlm}(\mathbf{q}) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} i^{-l} Y_{lm}(\hat{\mathbf{q}}) \int_0^\infty P_{nl}(r) j_l(qr) r dr. \quad (92)$$

В случае атома с заполненными оболочками суммируя $|u_{nlm}(\mathbf{q})|^2$ по m и применяя (5.20), а при наличии открытых оболочек — усредняя $|u_{nlm}(\mathbf{q})|^2$ по углам, можно выразить $J(Q)$ через одномерную плотность $|u_{nl}(q)|^2$, зависящую только от абсолютного значения q :

$$J(Q) = \sum_{nl} N_{nl} J_{nl}(Q), \quad J_{nl}(Q) = \frac{1}{2} \int_{|Q|}^\infty |u_{nl}(q)|^2 q dq, \quad (93)$$

$$u_{nl}(q) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^\infty P_{nl}(r) j_l(qr) r dr. \quad (94)$$

Импульсная аппроксимация сначала была получена исходя из простой полуклассической модели: электроны атома рассеивают рентгеновские лучи как свободные электроны, а их связанность проявляется только через распределение импульсов электронов в атоме.

Для тяжелых атомов релятивистские эффекты можно приближенно учесть, рассчитывая комптоновский профиль $J(Q)$ при помощи релятивистских волновых функций

$$J_{nlj}(Q) = \frac{1}{2} \int_{|Q|}^\infty |u_{nlj}(q)|^2 q dq = \frac{1}{2} \int_{|Q|}^\infty [|u_{nlj}^P(q)|^2 + |u_{nlj}^Q(q)|^2] q dq, \quad (95)$$

где u^P и u^Q — большая и малая компоненты одноэлектронной волновой функции в импульсном пространстве:

$$u_{nlj}^P(q) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^\infty P_{nlj}(r) j_l(qr) r^2 dr, \quad (96)$$

$$u_{nlj}^Q(q) = \begin{cases} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^\infty Q_{nlj}(r) j_{l+1}(qr) r^2 dr & (j=l+\frac{1}{2}), \\ \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^\infty Q_{nlj}(r) j_{l-1}(qr) r^2 dr & (j=l-\frac{1}{2}). \end{cases} \quad (97)$$

Последовательное рассмотрение комптоновского рассеяния в релятивистском приближении приводит к уточнению не только $J(Q)$, но и множителя при нем в выражении для сечения [321]. В случае угла $\theta=2\pi$ дифференциальное сечение с точностью до членов $\hbar^2 q_l^2/m^2 c^2$ принимает вид:

$$\frac{d^2 \sigma_c}{d\omega_2 d\Omega} = \frac{r_0^2 m c \omega_2 \left(1 + \frac{\hbar \omega_1}{m c^2}\right) B}{\hbar A_1 (\omega_1 + \omega_2)^2 \left(1 + \frac{\hbar \omega_1}{m c^2}\right)} J(Q), \quad (98)$$

где

$$A_1 = 1 + \frac{Q}{mc}, \quad A_2 = 1 - \frac{Q}{mc}, \quad (99)$$

$$B = \frac{\omega_1 A_1}{\omega_2 A_2} + \frac{\omega_2 A_2}{\omega_1 A_1} - \frac{4}{A_1 A_2} + \frac{4}{A_1^2 A_2^2}. \quad (100)$$

Комптоновские профили $J_{nlj}(Q)$, рассчитанные для свободных атомов элементов $1 \leq Z \leq 36$ при помощи волновых функций Хартри—Фока и элементов $37 \leq Z \leq 102$ — при использовании релятивистских волновых функций, табулированы в [320]. Релятивистские эффекты приводят к выравниванию комптоновского профиля.

Общее выражение для дифференциального сечения комптоновского рассеяния на свободных спин-поляризованных электронах получено в [322]. Здесь приведем лишь ее частный случай — известную формулу Клейна—Нишины—Тамма, описывающую сечение комптоновского рассеяния фотона свободным неполяризованным электроном, усредненное по начальным и просуммированное по конечным поляризациям фотона и электрона:

$$\frac{d\sigma_c}{d\Omega} = \frac{r_0^2}{2} \left(\frac{\omega_2}{\omega_1}\right)^2 \left\{ \frac{\omega_1}{\omega_2} + \frac{\omega_2}{\omega_1} - \sin^2 \theta \right\}, \quad (101)$$

где θ — угол рассеяния фотона, а ω_2 связано с ω_1 соотношением (85). При $\omega_1 = \omega_2$ (101) переходит в формулу Томсона (58).

Когда энергии рентгеновских лучей имеет величину того же порядка, что и энергии связи электронов в атоме, важную роль в комптоновском рассеянии начинают играть дисперсионные члены второго порядка в амплитуде процесса. Они обуславливают возникновение резонансов в спектре неупругого рассеяния у порогов ионизации внутренних оболочек атома [323].

Приложение 1

ЭНЕРГИИ СВЯЗИ ЭЛЕКТРОНОВ В СВОБОДНЫХ АТОМАХ.

Экспериментальные данные [324, 9, 272, 325, 326], а при их отсутствии для свободных атомов — пересчитанные энергии для твердых тел [324, 9]. Погрешность порядка 0 — ± 3 последней значащей цифры

Элемент	Подоболочка									
	K	L_1	L_2	L_3	M_1	M_2	M_3	M_4	M_5	N_1
1 H	13,60									
2 He	24,59									
3 Li	64,39	5,39								
4 Be	123,6	9,32								
5 B	200,8	12,93	8,30							
6 C	296,1	16,59	11,26							
7 N	403	20,33	14,53							
8 O	538	28,48	13,62							
9 F	694	37,86	17,42							
10 Ne	870,21	48,47	21,66	21,56						
11 Na	1079,1	70,9	38,46	38,02	5,14					
12 Mg	1311,3	96,5	57,8	57,6	7,65					
13 Al	1567	126	81	80	10,62	5,99				
14 Si	1844	154	104	104	13,46	8,15				
15 P	2148	191	135	134	16,15	10,49				
16 S	2476	232	170	168	20,20	10,36				
17 Cl	2829	277	208	206	24,59	12,97				
18 Ar	3206,3	326,3	250,8	248,6	29,24	15,94	15,76			
19 K	3614,3	384	303,3	300,6	37	24,82	24,49			4,34
20 Ca	4048	441	360	357	48	34,7	34,3			6,11
21 Sc	4494	503	408	404	56	33	33	8,0		6,56
22 Ti	4970	567	465	459	64	39	38	8		6,82
23 V	5470	633	525	518	72	44	43	8		6,74
24 Cr	5995	702	589	580	80	49	48	8,2		6,77
25 Mn	6544	755	656	645	89	55	53	9		7,43
26 Fe	7117	851	726	713	98	61	59	9		7,90
27 Co	7715	931	800	785	107	68	66	9		7,86
28 Ni	8338	1015	877	860	117	75	73	10		7,64
29 Cu	8986	1103	958	938	127	82	80	11	10,4	7,73
30 Zn	9663	1198	1052	1029,1	141	98,7	96,1	12	11,2	9,39
	$1s_{1/2}$	$2s_{1/2}$	$2p_{1/2}$	$2p_{3/2}$	$3s_{1/2}$	$3p_{1/2}$	$3p_{3/2}$	$3d_{3/2}$	$3d_{5/2}$	$4s_{1/2}$

Приложение 1 (продолжение)

Элемент		Подоболочка						
		K	L_1	L_2	L_3	M_1	M_2	M_3
31	Ga	10371	1302	1146	1119	162	111	107
32	Ge	11107	1413	1251	1220	184	130	125
33	As	11871	1531	1362	1327	208	151	145
34	Se	12662	1656	1479	1439	234	173	166
35	Br	13481	1787	1602	1556	262	197	189
36	Kr	14327	1923	1731	1678	292,8	221,8	214,2
37	Rb	15203	2068	1867	1807	325	254,3	245,4
38	Sr	16108	2219	2010	1943	361	288	278
39	Y	17041	2375	2158	2083	397	315	304
40	Zr	18002	2536	2311	2227	434	348	335
41	Nb	18990	2702	2469	2375	472	382	367
42	Mo	20006	2872	2632	2527	511	416	399
43	Tc	21050	3048	2800	2683	551	451	432
44	Ru	22123	3230	2973	2844	592	488	466
45	Rh	23225	3418	3152	3010	634	526	501
46	Pd	24357	3611	3337	3180	677	565	537
47	Ag	25520	3812	3530	3357	724	608	577
48	Cd	26715	4022	3732	3542	775	659	625

$1s_{1/2}$ $2s_{1/2}$ $2p_{1/2}$ $2p_{3/2}$ $3s_{1/2}$ $3p_{1/2}$ $3p_{3/2}$

Элемент		Подоболочка							
		M_4	M_5	N_1	N_2	N_3	N_4	N_5	O_1
31	Ga	21	20	11,87	6,00				
32	Ge	33	32	14,28		7,90			
33	As	46	45	18,96		9,79			
34	Se	61	60	22,19		9,75			
35	Br	77	76	23,80		11,81			
36	Kr	95,0	93,80	27,51	14,65	14,00			
37	Rb	117,4	116	32	21,77	20,71			4,18
38	Sr	144	142,3	40	29,2	28,2			5,69
39	Y	163	161	48	30	29	6,38		6,22
40	Zr	187	185	56	35	33		8,61	6,84
41	Nb	212	209	62	40	38		7,17	6,88
42	Mo	237	234	68	45	42		8,56	7,10
43	Tc	263	259	74	49	45		8,6	7,28
44	Ru	290	286	81	53	49		8,50	7,37
45	Rh	318	313	87	58	53		9,56	7,46
46	Pd	347	342	93	63	57	8,78	8,34	
47	Ag	379	375,6	101	69	63	11	10	7,58
48	Cd	419	412	112	78	71	18,28	17,58	8,99

$3d_{3/2}$ $3d_{5/2}$ $4s_{1/2}$ $4p_{1/2}$ $4p_{3/2}$ $4d_{3/2}$ $4d_{5/2}$ $5s_{1/2}$

Приложение 1 (продолжение)

Элемент	Подоболочка								
	K	L_1	L_2	L_3	M_1	M_2	M_3	M_4	M_5
49 In	27944	4242	3943	3735	830	707	669	455	447
50 Sn	29204	4469	4160	3933	888	761	719	497	489
51 Sb	30496	4703	4385	4137	949	817	771	542	533
52 Te	31820	4945	4618	4347	1012	876	825	589	578
53 I	33176	5195	4858	4563	1078	937	881	638	626
54 Xe	34561	5453	5107	4787	1149	1002	941	689	676,7
55 Cs	35987	5717	5362	5014	1220	1068	1005	746	731,6
56 Ba	37442	5991	5626	5249	1293	1138	1063	797	788
57 La	38928	6269	5894	5486	1365	1207	1124	851	834
58 Ce	40446	6552	6167	5726	1437	1275	1184	903	885
59 Pr	41995	6839	6444	5968	1509	1342	1244	954	934
60 Nd	43575	7132	6727	6213	1580	1408	1303	1005	983
61 Pm	45188	7432	7017	6464	1653	1476	1362	1057	1032
62 Sm	46837	7740	7315	6720	1728	1546	1422	1110	1083
	$1s_{1/2}$	$2s_{1/2}$	$2p_{1/2}$	$2p_{3/2}$	$3s_{1/2}$	$3p_{1/2}$	$3p_{3/2}$	$3d_{3/2}$	$3d_{5/2}$

Элемент	Подоболочка										
	N_1	N_2	N_3	N_4	N_5	$N_{6,7}$	O_1	O_2	O_3	O_4	P_1
49 In	126	90	82	21	20		11,03	5,79			
50 Sn	141	102	93	29	28		13,10	7,34			
51 Sb	157	114	104	38	37		16,86	8,61			
52 Te	174	127	117	48	46		17,84	9,01			
53 I	193	141	131	58	56		20,61	10,45			
54 Xe	213,3	157	145,5	69,5	67,5		23,40	13,43	12,13		
55 Cs	233	174	164	81	79		25	19,07	17,21		3,89
56 Ba	254	193	181	101	98,3		31	24,8	22,8		5,21
57 La	273	210	196	105	103		36	22	19	5,75	5,58
58 Ce	291	225	209	114	111	6	39	25	22		5,54
59 Pr	307	238	220	121	117	6	41	27	24		5,47
60 Nd	321	250	230	126	122	6	42	28	25		5,52
61 Pm	335	261	240	131	127	6	43	28	25		5,58
62 Sm	349	273	251	137	132	6	44	29	25		5,64
	$4s_{1/2}$	$4p_{1/2}$	$4p_{3/2}$	$4d_{3/2}$	$4d_{5/2}$	$4f_{5/2, 7/2}$	$5s_{1/2}$	$5p_{1/2}$	$5p_{3/2}$	$5d_{3/2}$	$6s_{1/2}$

Приложение 1 (продолжение)

Элемент		Подоболочка								
		K	L_1	L_2	L_3	M_1	M_2	M_3	M_4	M_5
63	Eu	48522	8056	7621	6981	1805	1618	1484	1164	1135
64	Gd	50243	8380	7935	7247	1884	1692	1547	1220	1189
65	Tb	51999	8711	8256	7518	1965	1768	1612	1277	1243
66	Dy	53792	9050	8585	7794	2048	1846	1678	1335	1298
67	Ho	55622	9398	8922	8075	2133	1926	1746	1395	1354
68	Er	57489	9754	9267	8361	2220	2008	1815	1456	1412
69	Tm	59393	10118	9620	8651	2309	2092	1885	1518	1471
70	Yb	61335	10490	9981	8946	2401	2178	1956	1580	1531
71	Lu	63320	10876	10355	9250	2499	2270	2032	1647	1596
72	Hf	65350	11275	10742	9564	2604	2369	2113	1720	1665
73	Ta	67419	11684	11139	9884	2712	2472	2197	1796	1737
74	W	69529	12103	11546	10209	2823	2577	2283	1874	1811
75	Re	71681	12532	11963	10540	2937	2686	2371	1953	1887
76	Os	73876	12972	12390	10876	3054	2797	2461	2035	1964
		$1s_{1/2}$	$2s_{1/2}$	$2p_{1/2}$	$2p_{3/2}$	$3s_{1/2}$	$3p_{1/2}$	$3p_{3/2}$	$3d_{3/2}$	$3d_{5/2}$

Эле- мент	Подоболочка													
	N_1	N_2	N_3	N_4	N_5	N_6	N_7	O_1	O_2	O_3	O_4	O_5	P_1	
63 Eu	364	286	262	143	137		6	45	30	26			5,67	
64 Gd	380	300	273	150	143		6	46	31	27	6		6,15	
65 Tb	398	315	285	157	150		6	48	32	28			5,86	
66 Dy	416	331	297	164	157		6	50	33	28			5,94	
67 Ho	434	348	310	172	164		6	52	34	29			6,02	
68 Er	452	365	323	181	172		6	54	35	30			6,11	
69 Tm	471	382	336	190	181		7	56	36	30			6,18	
70 Yb	490	399	349	200	190	8	7	58	37	31			6,25	
71 Lu	514	420	366	213	202	13	12	62	39	32	5,43		7,0	
72 Hf	542	444	386	229	217	21	20	68	43	35	6,8		7,5	
73 Ta	570	469	407	245	232	30	28	74	47	38	8,3		7,89	
74 W	599	495	428	261	248	38	36	80	51	41	9,0		7,98	
75 Re	629	522	450	278	264	47	45	86	56	45	9,6		7,88	
76 Os	660	551	473	295	280	56	54	92	61	49	9,6		8,73	
	$4s_{1/2}$	$4p_{1/2}$	$4p_{3/2}$	$4d_{3/2}$	$4d_{5/2}$	$4f_{5/2}$	$4f_{7/2}$	$5s_{1/2}$	$5p_{1/2}$	$5p_{3/2}$	$5d_{3/2}$	$5d_{5/2}$	$6s_{1/2}$	

Приложение 1 (продолжение)

Элемент		Подоболочка							
		K	L_1	L_2	L_3	M_1	M_2	M_3	M_4
77	Ir	76115	13422	12828	11219	3175	2912	2554	2119
78	Pt	78399	13883	13277	11567	3300	3030	2649	2206
79	Au	80729	14356	13738	11923	3430	3153	2748	2295
80	Hg	83108	14845	14214	12288	3567	3283	2852	2390
81	Tl	85536	15350	14704	12662	3710	3420	2961	2490
82	Pb	88011	15867	15206	13041	3857	3560	3072	2592
83	Bi	90534	16396	15719	13426	4007	3704	3185	2696
84	Po	93105	16933	16242	13815	4160	3850	3300	2800
85	At	95730	17485	16780	14213	4315	4000	3415	2905
86	Rn	98400	18053	17335	14615	4480	4155	3535	3015
87	Fr	101135	18640	17905	15030	4650	4320	3660	3135
88	Ra	103920	19240	18490	15450	4825	4490	3790	3253
89	Ac	106760	19850	19090	15875	5005	4660	3920	3375
90	Th	109655	20475	19700	16305	5187	4835	4050	3495

$1s_{1/2}$ $2s_{1/2}$ $2p_{1/2}$ $2p_{3/2}$ $3s_{1/2}$ $3p_{1/2}$ $3p_{3/2}$ $3d_{3/2}$

Элемент		Подоболочка						
		M_5	N_1	N_2	N_3	N_4	N_5	N_7
77	Ir	2044	693	581	497	314	298	64
78	Pt	2126	727	612	522	335	318	75
79	Au	2210	764	645	548	357	339	87
80	Hg	2300	809	686	584	385	366	103
81	Tl	2394	852	726	615	411	391	123
82	Pb	2490	899	769	651	441	419	144
83	Bi	2588	946	813	687	472	448	165
84	Po	2685	992	855	720	500	475	184
85	At	2785	1043	902	760	533	504	205
86	Rn	2890	1095	950	795	565	535	230
87	Fr	3000	1155	1005	840	604	572	255
88	Ra	3110	1213	1062	885	640	608	285
89	Ac	3225	1275	1118	930	680	645	312
90	Th	3337	1335	1173	972	718	682	340

$3d_{5/2}$ $4s_{1/2}$ $4p_{1/2}$ $4p_{3/2}$ $4d_{3/2}$ $4d_{5/2}$ $4f_{5/2}$ $4f_{7/2}$

Приложение 1 (окончание)

Элемент	Подоболочка									
	O_1	O_2	O_3	O_4	O_5	P_1	P_2	P_3	$P_{4,5}$	Q_1
77 Ir	99	66	53	9,6	9,05					
78 Pt	106	71	57	9,6	8,96					
79 Au	114	76	61	12,5	11,1	9,23				
80 Hg	134	90	72	14	12	10,44				
81 Tl	139	98	79	21	19	8	6,11			
82 Pb	153	111	90	27	25	10	7,42			
83 Bi	167	125	101	34	32	12	7,29			
84 Po	183	137	108	39	35	15	8,42			
85 At	198	150	118	45	42	19	9,0			
86 Rn	215	165	129	53	48	24	14	10,8		
87 Fr	235	184	144	65	60	33	19	14		4,0
88 Ra	260	205	158	75	70	40	25	19		5,3
89 Ac	280	222	173	90	82	45	29	22	5,2	6,3
90 Th	295	238	185	100	92	50	33	25	6	6
	$5s_{1/2}$	$5p_{1/2}$	$5p_{3/2}$	$5d_{3/2}$	$5d_{5/2}$	$6s_{1/2}$	$6p_{1/2}$	$6p_{3/2}$	$6d_{3/2,5/2}$	$7s_{1/2}$

Приложение 2

ОСНОВНЫЕ ФОРМУЛЫ СУММИРОВАНИЯ 6-j И 9-j-КОЭФФИЦИЕНТОВ

$$\sum_x [x] \{x j_1 j_2\} = [j_1, j_2]. \quad (1)$$

$$\sum_x (-1)^x [x] \{x j j\} = (-1)^{2j} [j]. \quad (2)$$

$$\sum_x [x] \left\{ \begin{matrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ j_1 & j_2 & x \end{matrix} \right\} = (-1)^{2j_3} \{j_1 j_2 j_3\}. \quad (3)$$

$$\sum_x (-1)^x [x] \left\{ \begin{matrix} j_1 & j_1 & j_3 \\ l_1 & l_1 & x \end{matrix} \right\} = \delta(j_3, 0) (-1)^{-j_1 - l_1} [j_1, l_1]^{\frac{1}{2}}. \quad (4)$$

$$\sum_x [x] \left\{ \begin{matrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ l_1 & l_2 & l_3 \\ j_3 & l_3 & x \end{matrix} \right\} = \delta(l_1, j_2) [j_2]^{-1} \{j_1 j_2 j_3\} \{j_2 l_2 l_3\}. \quad (5)$$

$$\sum_x (-1)^x [x] \left\{ \begin{matrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ l_1 & l_2 & l_3 \\ l_3 & j_3 & x \end{matrix} \right\} = \frac{\delta(j_1, l_2)}{2j_1 + 1} (-1)^{j_1 + j_2 + l_1 + l_3} \{j_1 l_1 l_3\} \{j_2 l_2 j_3\}. \quad (6)$$

$$\sum_x [x] \left\{ \begin{matrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ l_1 & l_2 & x \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} j_1 & j_2 & j'_3 \\ l_1 & l_2 & x \end{matrix} \right\} = \frac{\delta(j_3, j'_3)}{2j_3+1} \{j_1 j_2 j_3\} \{l_1 l_2 j_3\}. \quad (7)$$

$$\sum_x (-1)^x [x] \left\{ \begin{matrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ l_1 & l_2 & x \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} j_1 & l_1 & j'_3 \\ j_2 & l_2 & x \end{matrix} \right\} = (-1)^{-j_3-j'_3} \left\{ \begin{matrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ l_2 & l_1 & j'_3 \end{matrix} \right\}. \quad (8)$$

$$\sum_x [x] \left\{ \begin{matrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ l_1 & l_2 & l_3 \\ k_1 & k_2 & x \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} j_3 & k_2 & k_3 \\ k_1 & l_3 & x \end{matrix} \right\} = (-1)^{2k_3} \left\{ \begin{matrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ k_2 & k_3 & l_2 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} l_1 & l_2 & l_3 \\ k_3 & k_1 & j_1 \end{matrix} \right\}. \quad (9)$$

$$\begin{aligned} \sum_x (-1)^x [x] \left\{ \begin{matrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ l_1 & l_2 & l_3 \\ k_1 & k_2 & x \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} j_3 & k_1 & k_3 \\ k_2 & l_3 & x \end{matrix} \right\} = \\ = (-1)^{j_1+j_2+j_3+l_1+l_2+l_3-k_1-k_2+2k_3} \left\{ \begin{matrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ k_3 & k_1 & l_1 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} l_1 & l_2 & l_3 \\ k_2 & k_3 & j_2 \end{matrix} \right\}. \end{aligned} \quad (10)$$

$$\begin{aligned} \sum_{x_1 x_2} [x_1, x_2] \left\{ \begin{matrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ l_1 & l_2 & x_1 \\ k_1 & k_2 & x_2 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} j'_1 & j'_2 & j_3 \\ l_1 & l_2 & x_1 \\ k_1 & k_2 & x_2 \end{matrix} \right\} = \\ = \frac{\delta(j_1, j'_1) \delta(j_2, j'_2)}{(2j_1+1)(2j_2+1)} \{j_1 j_2 j_3\} \{j_1 l_1 k_1\} \{j_2 l_2 k_2\}. \end{aligned} \quad (11)$$

$$\begin{aligned} \sum_{x_1 x_2} (-1)^{x_1} [x_1, x_2] \left\{ \begin{matrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ l_1 & l_2 & x_1 \\ k_1 & k_2 & x_2 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} j'_1 & j'_2 & j_3 \\ l_2 & l_1 & x_1 \\ k_1 & k_2 & x_2 \end{matrix} \right\} = \\ = (-1)^{l_1+k_1+l_2-k_2+j_2+j'_2-j_2} \left\{ \begin{matrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ l_1 & k_2 & j'_2 \\ k_1 & l_2 & j'_1 \end{matrix} \right\}. \end{aligned} \quad (12)$$

$$\sum_x (-1)^{2x} [x] \left\{ \begin{matrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ l_3 & k_3 & x \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} l_1 & l_2 & l_3 \\ j_2 & x & k_2 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} k_1 & k_2 & k_3 \\ x & j_1 & l_1 \end{matrix} \right\} = \left\{ \begin{matrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ l_1 & l_2 & l_3 \\ k_1 & k_2 & k_3 \end{matrix} \right\}. \quad (13)$$

$$\begin{aligned} \sum_x (-1)^x [x] \left\{ \begin{matrix} j_1 & x & l_1 \\ l_2 & k_2 & j_2 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} j_2 & x & l_2 \\ l_3 & k_1 & j_3 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} j_3 & x & l_3 \\ l_1 & k_2 & j_1 \end{matrix} \right\} = \\ = (-1)^{j_1+j_2+j_3+k_1+k_2+k_3+l_1+l_2+l_3} \left\{ \begin{matrix} k_1 & k_2 & k_3 \\ j_1 & j_2 & j_3 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} k_1 & k_2 & k_3 \\ l_1 & l_2 & l_3 \end{matrix} \right\}. \end{aligned} \quad (14)$$

$$\sum_{x_1 x_2} [x_1, x_2] \left\{ \begin{matrix} j_1 & j_2 & x_1 \\ j_3 & j_4 & l_1 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} j_3 & j_4 & x_1 \\ j_1 & j_2 & x_2 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} j_1 & j_2 & l_2 \\ j_3 & j_4 & x_2 \end{matrix} \right\} = \left\{ \begin{matrix} j_1 & j_2 & l_2 \\ j_3 & j_4 & l_1 \end{matrix} \right\}. \quad (15)$$

$$\begin{aligned} \sum_{x_1 x_2} (-1)^{x_1+x_2} [x_1, x_2] \left\{ \begin{matrix} j_1 & j_2 & x_1 \\ j_3 & j_4 & l_1 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} j_1 & j_3 & x_2 \\ j_4 & j_2 & x_1 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} j_1 & j_4 & l_2 \\ j_2 & j_3 & x_2 \end{matrix} \right\} = \\ = (-1)^{l_1} \delta(l_1, l_2) [l_1]^{-1} \{j_1 j_4 l_1\} \{j_2 j_3 l_1\}. \end{aligned} \quad (16)$$

Приложение 3

МАТРИЦЫ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ДЛЯ ТРЕХ И ЧЕТЫРЕХ МОМЕНТОВ КОЛИЧЕСТВА ДВИЖЕНИЯ

(промежуточные моменты заключены в скобки)

$$\langle j_1 j_2 (j_{12}) j_3 j | j_1 j_3 (j_{13}) j_2 j \rangle = (-1)^{j_1 + j_2 + j_{13} + j_{12}} [j_{12}, j_{13}]^{\frac{1}{2}} \begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j_{12} \\ j & j_3 & j_{13} \end{Bmatrix}. \quad (1)$$

$$\langle j_1 j_2 (j_{12}) j_3 j | j_3 j_2 (j_{32}) j_1 j \rangle = (-1)^{2j} [j_{12}, j_{32}]^{\frac{1}{2}} \begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j_{12} \\ j_3 & j & j_{32} \end{Bmatrix}. \quad (2)$$

$$\langle j_1, j_2 j_3 (j_{23}) j | j_1 j_2 (j_{12}) j_3 j \rangle = (-1)^{j_1 + j_2 + j_3 + j} [j_{12}, j_{23}]^{\frac{1}{2}} \begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j_{12} \\ j_3 & j & j_{23} \end{Bmatrix}. \quad (3)$$

$$\langle j_1, j_2 j_3 (j_{23}) j | j_1 j_3 (j_{13}) j_2 j \rangle = (-1)^{j_1 + j_3 + j} [j_{13}, j_{23}]^{\frac{1}{2}} \begin{Bmatrix} j_1 & j_3 & j_{13} \\ j_2 & j & j_{23} \end{Bmatrix}. \quad (4)$$

$$\langle j_1 j_2 (j_{12}), j_3 j_4 (j_{34}) j | j_1 j_3 (j_{13}), j_2 j_4 (j_{24}) j \rangle = [j_{12}, j_{34}, j_{13}, j_{24}]^{\frac{1}{2}} \begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j_{12} \\ j_3 & j_4 & j_{34} \\ j_{13} & j_{24} & j \end{Bmatrix}. \quad (5)$$

$$\begin{aligned} & \langle j_1 j_2 (j_{12}) j_3 (j_{123}) j_4 j | j_1 j_4 (j_{14}) j_3 (j_{132}) j_2 j \rangle = \\ & = (-1)^{j_{12} - j_{14} - j_{123} + j_{143}} [j_{12}, j_{123}, j_{14}, j_{143}]^{\frac{1}{2}} \begin{Bmatrix} j_1 & j_{12} & j_2 \\ j_{14} & j_3 & j_{143} \\ j_4 & j_{123} & j \end{Bmatrix}. \end{aligned} \quad (6)$$

$$\begin{aligned} & \langle j_1 j_2 (j_{12}) j_3 (j_{123}) j_4 j | j_1 j_3 (j_{13}) j_4 (j_{134}) j_2 j \rangle = (-1)^{j_2 + j_4 + j_{12} - j_{13} - j_{123} - j_{134}} [j_{12}, j_{13}, j_{123}, j_{134}]^{\frac{1}{2}} \times \\ & \times \begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j_{12} \\ j_{123} & j_3 & j_{13} \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} j_{13} & j_2 & j_{123} \\ j & j_4 & j_{134} \end{Bmatrix}. \end{aligned} \quad (7)$$

$$\begin{aligned} & \langle j_1 j_2 (j_{12}) j_3 (j_{123}) j_4 j | j_3 j_4 (j_{34}) j_1 (j_{341}) j_2 j \rangle = (-1)^{j_1 + j_2 + j_3 + j_4 - j} [j_{12}, j_{123}, j_{34}, j_{341}]^{\frac{1}{2}} \times \\ & \times \begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j_{12} \\ j & j_{34} & j_{341} \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} j_{12} & j_3 & j_{123} \\ j_4 & j & j_{34} \end{Bmatrix}. \end{aligned} \quad (8)$$

$$\begin{aligned} & \langle j_1 j_2 (j_{12}), j_3 j_4 (j_{34}) j | j_1 j_3 (j_{13}) j_2 (j_{132}) j_4 j \rangle = (-1)^{j_1 - j_4 + j_{12} - j} [j_{12}, j_{34}, j_{13}, j_{132}]^{\frac{1}{2}} \times \\ & \times \begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j_{12} \\ j_{132} & j_3 & j_{13} \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} j_3 & j_4 & j_{34} \\ j & j_{13} & j_{132} \end{Bmatrix}. \end{aligned} \quad (9)$$

$$\begin{aligned} & \langle j_1 j_2 (j_{12}), j_3 j_4 (j_{34}) j | j_1 j_3 (j_{13}) j_4 (j_{134}) j_2 j \rangle = (-1)^{j_1 - j_3 + j_2 + j_4 - j_{12} - j_{34}} [j_{12}, j_{13}, j_{34}, j_{134}]^{\frac{1}{2}} \times \\ & \times \begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j_{12} \\ j & j_{34} & j_{134} \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} j_4 & j_3 & j_{34} \\ j_1 & j_{134} & j_{13} \end{Bmatrix}. \end{aligned} \quad (10)$$

$$\langle j_1 j_2 (j_{12}), j_3 j_4 (j_{34}) j | j_1 j_4 (j_{14}) j_3 (j_{32}) j_2 j \rangle = (-1)^{j_1 - j_4 - j_{12}} [j_{12}, j_{34}, j_{14}, j_{12}]^{\frac{1}{2}} \times \\ \times \left\{ \begin{matrix} j_1 & j_2 & j_{12} \\ j & j_{34} & j_{143} \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} j_3 & j_4 & j_{34} \\ j_1 & j_{143} & j_{14} \end{matrix} \right\}. \quad (11)$$

$$\langle j_1 j_2 (j_{12}), j_3 j_4 (j_{34}) j | j_3 j_2 (j_{32}) j_1 (j_{321}) j_4 j \rangle = (-1)^{j_3 - j_4 + j_{12} - j} [j_{12}, j_{34}, j_{32}, j_{321}]^{\frac{1}{2}} \times \\ \times \left\{ \begin{matrix} j_1 & j_2 & j_{12} \\ j_3 & j_{321} & j_{32} \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} j_3 & j_4 & j_{34} \\ j & j_{12} & j_{321} \end{matrix} \right\}. \quad (12)$$

$$\langle j_1 j_2 (j_{12}), j_3 j_4 (j_{34}) j | j_3 j_2 (j_{32}) j_4 (j_{324}) j_1 j \rangle = (-1)^{2j_1 - j_4 + j_4 + j_{32} - j_{34}} [j_{12}, j_{34}, j_{32}, j_{324}]^{\frac{1}{2}} \times \\ \times \left\{ \begin{matrix} j_1 & j_2 & j_{12} \\ j_{34} & j & j_{324} \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} j_3 & j_4 & j_{34} \\ j_{324} & j_2 & j_{32} \end{matrix} \right\}. \quad (13)$$

ЛИТЕРАТУРА

1. Блохин М. А. Физика рентгеновских лучей. М.: Гостехиздат, 1957. 518 с.
2. Блохин М. А. Методы рентгено-спектральных исследований. М.: Физматгиз, 1959. 386 с.
3. Боровский И. Б. Физические основы рентгеноспектральных исследований. М.: Изд-во МГУ, 1956. 463 с.
4. Парилс Э. С. Оже-эффект. Ташкент: Фан, 1969. 210 с.
5. Зигбан К. и др. Электронная спектроскопия / Пер. с англ. М.: Мир, 1971. 493 с.
6. Зимкина Т. М., Фомичев В. А. Ультрамягкая рентгеновская спектроскопия. Л.: Изд-во ЛГУ, 1971. 131 с.
7. Немошкаленко В. В., Алешин В. Г. Теоретические основы рентгеновской эмиссионной спектроскопии. Киев: Наукова думка, 1974. 382 с.
8. Chattarji D. Theory of Auger Transitions. N. Y.: Acad. Press, 1976. 265 p.
9. Карлсон Т. А. Фотоэлектронная и Оже-спектроскопия / Пер. с англ. Л.: Машиностроение, 1981. 431 с.
10. Agarwal B. K. X-Ray Spectroscopy. Berlin: Springer, 1979. 418 p.
11. Vacuum UV Radiation Physics/Eds E. E. Koch, R. Haensel, Ch. Kunz. Vieweg: Pergamon, 1974. 828 p.
12. Atomic Inner-Shell Processes. I. Ionization and Transition Probabilities/Ed. B. Crasemann. N. Y.: Acad. Press, 1975. Vol. 1. 468 p.
13. Photoionization and Other Probes of Many-Electron Interactions/Ed. F. J. Wuilleumier. N. Y.: Plenum, 1976. 472 p.
14. Compton Scattering. The Investigation of Electron Momentum Distribution/Ed. B. Williams. N. Y.: McGraw Hill, 1977. 366 p.
15. Electron Spectroscopy. II. Theory, Techniques and Applications/Eds C. R. Brundle, A. D. Baker. N. Y.: Acad. Press, 1978. Vol. 2. 287 p.
16. Excited States in Quantum Chemistry/Eds C. A. Nicolaides, D. R. Beck// NATO ASI Series. Dordrecht: Reidel, 1978. Ser. C, Vol. 46. 572 p.
17. Inner-Shell and X-Ray Physics of Atoms and Solids/Eds D. J. Fabian, H. Kleinpoppen, L. M. Watson. N. Y.: Plenum, 1981. 950 p.
18. Advances in X-Ray Spectroscopy/Eds C. Bonnelle, C. Mandé. Oxford: Pergamon, 1982. 466 p.
19. Corpuscles and Radiation in Matter. Handbuch der Physik. Encyclopedia of Physics/Ed. S. Flügge. Berlin: Springer, 1982. Vol. 31. 630 p.
20. Fundamental Processes in Energetic Atomic Collisions/Eds H. O. Lutz, J. S. Briggs, H. Kleinpoppen//NATO ASI Series. N. Y.: Plenum, 1983. Ser. B, Vol. 103. 675 p.

21. X-Ray and Atomic Inner-Shell Physics—1982. AIP Conference Proc./Ed. B. Crasemann. N. Y.: Amer. Inst. Phys. N 94. 675 p.
22. Atomic Physics 8/Eds I. Lindgren, A. Rosen, S. Svanberg. N. Y.: Plenum, 1983. 592 p.
23. New Trends in Atomic Physics. Amsterdam: North Holland, 1984. Pt. 2. 1251 p.
24. X-Ray and Inner-Shell Processes in Atoms, Molecules and Solids/Eds A. Meisel, J. Finster. Leipzig: Karl-Marx-Univ., 1984. 526 p.
25. Atomic Inner-Shell Physics/Ed. B. Crasemann. N. Y.: Plenum, 1985. 754 p.
26. Fano U., Cooper J. W. Spectral distribution of atomic oscillator strengths//*Rév. Mod. Phys.* 1968. Vol. 40, N 3. P. 441—507; русск. пер. М.: Наука, 1972. 200 с.
27. Amusia M. Ya. Collective effects in photoionization of atoms//*Adv. Atom. Mol. Phys.* N. Y.: Acad. Press, 1981. Vol. 17. P. 2—54.
28. Amusia M. Ya., Cherepkov N. A. Many-electron correlations in scattering processes//*Case Studies in Atomic Physics*. Amsterdam: North Holland, 1975. Vol. 5. P. 49—179.
29. Connerade J. P. Non-Rydberg spectroscopy of atoms//*Contemp. Phys.* 1978. Vol. 19, N 5. P. 415—448.
30. Aksela H. Diagram Auger spectra of free atoms: a critical comparison with theory//*J. Electr. Spectr. Rel. Phenom.* 1980. Vol. 19, N 4. P. 371—391.
31. Krause M. O. Electron spectrometry experiments with the use of synchrotron radiation//*Atomic Physics*. Washington: World Scientific, 1984. Vol. 9. P. 414—431.
32. Racah G. Theory of complex spectra. II//*Phys. Rev.* 1942. Vol. 62. P. 438—462.
33. Racah G. Theory of complex spectra. III//*Phys. Rev.* 1943. Vol. 63. P. 367—382.
34. Fano U., Racah G. Irreducible Tensorial Sets. N. Y.: Acad. Press, 1959. 171 p.
35. Slater J. C. Quantum Theory of Atomic Structure. N. Y.: McGraw Hill, 1960. Vol. 1. 502 p.; Vol. 2. 439 p.
36. Юдис А. П., Левинсон И. Б., Ванагас В. В. Математический аппарат теории момента количества движения. Вильнюс: Госполитнаучиздат, 1960. 243 с.
37. Хартри Д. Расчеты атомных структур. М.: Изд-во ин. лит., 1960. 271 с.
38. Левинсон И. Б., Никитин А. А. Руководство по теоретическому вычислению интенсивностей линий в атомных спектрах. Л.: Изд-во ЛГУ, 1962. 359 с.
39. Собельман И. И. Введение в теорию атомных спектров. М.: Физматгиз, 1963. 640 с.
40. Джадд Б. Вторичное квантование и атомная спектроскопия/Пер. с англ. М.: Мир, 1970. 136 с.
41. Джадд Б., Вайборн Б. Теория сложных атомных спектров/Пер. с англ. М.: Мир, 1973. 296 с.
42. Юдис А. П., Бандзайтис А. А. Теория момента количества движения в квантовой механике. 2-е изд. Вильнюс: Мокслас, 1977. 470 с.
43. Юдис А. П., Савукинас А. Ю. Математические основы теории атома. Вильнюс: Минтис, 1973. 480 с.
44. Варшалович Д. А., Москалев А. Н., Херсонский В. К. Квантовая теория углового момента. Л.: Наука, 1975. 440 с.
45. Froese-Fischer Ch. The Hartree—Fock Method for Atoms. N. Y.: John Wiley, 1977. 308 p.
46. Cowan R. D. The Theory of Atomic Structure and Spectra. Berkeley: Univ. of California, 1981. 731 p.
47. Lindgren I., Morrison J. Atomic Many-Body Theory//*Springer Series in Chemical Physics*. Berlin: Springer, 1982. Vol. 13. 469 p.
48. Никитин А. А., Рудзикас З. Б. Основы теории спектров атомов и ионов. М.: Наука, 1983. 320 с.
49. Рудзикас З. Б., Каянускас Ю. М. Квазиспин и изоспин в теории атома. Вильнюс: Мокслас, 1984. 140 с.
50. Мессиа А. Квантовая механика/Пер. с франц., т. 2. М.: Наука, 1979. 583 с.

51. Nielson C. W., Koster G. F. Spectroscopic Coefficients for the p^n , d^n , and f^n Configurations. Cambridge: Mass. Inst. Techn., 1963. 275 p.
52. Каразия Р. И., Визбарайте Я. И., Рудзикас З. Б., Юцис А. П. Таблицы для расчета матричных элементов операторов атомных величин. М.: ВЦ АН СССР, 1972. 106 с.
53. Княускас Ю. М., Шимонис В. Ч., Рудзикас З. Б. Дырочное представление и система фаз волновых функций и генеалогических коэффициентов для конфигураций l^N // Лит. физ. сб. 1985. Т. XXV, № 2. С. 19—30.
54. Бете Г., Солптер Э. Квантовая механика атомов с одним и двумя электронами / Пер. с нем. М.: Физматгиз, 1960. 562 с.
55. Ельшевич М. А. Атомная и молекулярная спектроскопия. М.: Физматгиз, 1962. 892 с.
56. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Квантовая механика. Нерелятивистская теория. М.: Физматгиз, 1963. 702 с.
57. Hibbert A. Model potentials in atomic structure // Adv. Atom. Mol. Phys. N. Y.: Acad. Press, 1982. Vol. 18. P. 309—340.
58. Богданович П. О., Борута И. И., Савукина А. Ю. Получение функций Хартри—Фока в случае смешивающихся термов // Лит. физ. сб. 1977. Т. XVII, № 6. С. 740—748.
59. Roothan C. C. J., Bagus P. S. Atomic self-consistent field calculations by the expansion method // Methods in Computational Physics. N. Y.: Acad. Press, 1963. Vol. 2. P. 47—94.
60. Богданович П. О., Каразия Р. И., Борута И. И. Ортогональность волновых функций к функциям энергетически ниже лежащих конфигураций и теорема Бриллюэна в случае электронной конфигурации $n_1 l^{N_1} n_2 l^{N_2}$ // Лит. физ. сб. 1980. Т. XX, № 2. С. 15—24.
61. Шимонис В. Ч., Княускас Ю. М., Рудзикас З. Б. Изоспиновый базис для электронных конфигураций $n_1 l^{N_1} n_2 l^{N_2}$ // Лит. физ. сб. 1982. Т. XXII, № 4. С. 3—15.
62. Froese Fischer Ch. Hartree—Fock calculations for atoms with inner-shell vacancies // Phys. Rev. Lett. 1977. Vol. 38, N 19. P. 1075—1077.
63. Froese Ch. The orthogonality assumption in the Hartree—Fock approximation // Canad. J. Phys. 1967. Vol. 45, N 1. P. 7—12.
64. Мурахтанов В. В., Гужавина Т. И., Мазалов Л. Н. Вариационный принцип для расчета возбужденных состояний // Ж. структ. хим. 1979. Т. 20, № 6. С. 1106—1110.
65. Bagus P. S. Self-consistent-field wave functions for hole states of some Ne-like and Ar-like ions // Phys. Rev. 1965. Vol. 139, N 3A. P. 619—634.
66. Вайнштейн Л. А., Собельман И. И., Юков Е. А. Возбуждение атомов и уширение спектральных линий. М.: Наука, 1979. 319 с.
67. Grant I. P. Relativistic calculation of atomic structures // Adv. Phys. 1970. Vol. 19, N 82. P. 747—811.
68. Armstrong L., Jr. Relativistic effects in many-body systems // Op. Cit. [22]. P. 129—147.
69. Mann J. B., Johnson W. R. Breit interaction in multielectron atoms // Phys. Rev. 1971. Vol. A4, N 1. P. 41—50.
70. Desclaux J. P., Moser C. M., Werhaegen G. Relativistic energies of excited states of atoms and ions of the second period // J. Phys. B. 1971. Vol. 4, N 3. P. 296—310.
71. Grant I. P., Pyper N. C. Breit interaction in multi-configuration relativistic atomic calculations // J. Phys. B. 1976. Vol. 9, N 5. P. 761—774.
72. Sucher J. Foundations of the relativistic theory of many-electron bound states // Int. J. Quant. Chem. 1984. Vol. 25, N 1. P. 3—21.
73. Desclaux J. P. Relativity in electronic structure: how and why? // Atomic Physics of Highly Ionized Atoms. NATO ASI/Ed. R. Marrus. N. Y.: Plenum, 1983. Ser. B, Vol. 96. P. 75—111.
74. Armstrong L., Jr. Relativistic effects in atomic fine structure. I // J. Math. Phys. 1966. Vol. 7, N 11. P. 1891—1899; II. Ibid. 1968. Vol. 9, N 7. P. 1083—1086.
75. Armstrong L., Feneuille S. Relativistic effects in the many-electron atom // Adv. Atom. Mol. Phys. N. Y.: Acad. Press, 1974. Vol. 10. P. 1—52.

76. Bauche J., Bauche-Arnoult C., Luc-Koenig E., Klapish M. Non-relativistic energies from relativistic radial integrals in atoms and ions//J. Phys. B. 1982. Vol. 15, N 15. P. 2325—2338.
77. Larkins F. P. Relativistic *LS* multiplet energies for atoms and ions//J. Phys. B. 1976. Vol. 9, N 1. P. 37—46.
78. Ахиезер М. И., Берестецкий В. Б. Квантовая электродинамика. 2-е изд. М.: Физматгиз, 1959. 656 с.
79. Кучас С. А., Каросене А. В., Каразия Р. И. О применимости приближения Хартри—Фока—Паули при изучении энергетических характеристик внутренних электронов//Лит. физ. сб. 1978. Т. XVIII, № 5. С. 593—602.
80. Rose S. J., Grant I. P., Pyper N. C. The direct and indirect effects in the relativistic modification of atomic valence orbitals//J. Phys. B. 1978. Vol. 11, N 7. P. 1171—1176.
81. Kugel H. W., Murnik D. E. The Lamb shift in hydrogenic ions//Rept. Progr. Phys. 1977. Vol. 40, N 3. P. 297—343.
82. Drake G. W. F. Quantum electrodynamic effects in few-electron atomic systems//Adv. Atom. Mol. Phys. N. Y.: Acad. Press, 1982. Vol. 18. P. 399—460.
83. Mohr P. J. Lamb shift in a strong Coulomb potential//Phys. Rev. Lett. 1975. Vol. 34, N 16. P. 1050—1052.
84. Huang K.-N., Aoyagi M., Chen M. H. et al. Neutral-atoms electron binding energies from relaxed-orbital relativistic Hartree—Fock calculations//At. D. Nucl. D. Tabl. 1976. Vol. 18, N 3. P. 243—291.
85. Desclaux J. P. The status of relativistic calculations for atoms and molecules//Phys. Scripta. 1980. Vol. 21. P. 436—442.
86. Chen M. H., Crasemann B., Aoyagi M. et al. Theoretical atomic inner-shell energy levels, $70 \leq Z \leq 106$ //At. D. Nucl. D. Tabl. 1981. Vol. 26, N 6. P. 561—574.
87. Grant I. P., McKenzie B. J. The transverse electron-electron interaction in atomic structure calculations//J. Phys. B. 1980. Vol. 13, N 14. P. 2671—2681.
88. Поуз М. Е. Поля мультиполей/Пер. с англ. М.: Изд-во ин. лит., 1957. 132 с.
89. Scofield L. Radiative decay rates of vacancies in the *K* and *L* shells//Phys. Rev. 1969. Vol. 179, N 1. P. 9—16.
90. Gosinski O., Howat G., Aberg T. On transition energies and probabilities by a transition operator method//J. Phys. B. 1975. Vol. 8, N 1. P. 11—19.
91. Scofield J. H. Exchange corrections of *K* X-ray emission rates//Phys. Rev. A. 1974. Vol. 9, N 3. P. 1041—1049.
92. Manson S. T. Systematics of zeros in dipole matrix elements for photoionizing transitions: nonrelativistic calculations//Phys. Rev. A. 1985. Vol. 31, N 6. P. 3698—3703.
93. Каяяускас Ю. М., Кычкин И. С., Рудзикас З. Б. Релятивистское рассмотрение электронных переходов в многоэлектронных атомах//Лит. физ. сб. 1974. Т. XIV, № 3. С. 463—475.
94. Rudzikas Z., Szulkin M., Martinson I. Oscillator strengths and the accuracy of atomic wavefunctions//Phys. Scripta. 1984. Vol. 28, N 2. P. 141—144.
95. Синаноглу О. Многоэлектронная теория атомов, молекул и их взаимодействий/Пер. с англ. М.: Мир, 1966. 152 с.
96. Браун М. А., Гурчумелия А. Д., Сафронова У. И. Релятивистская теория атома. М.: Наука, 1984. 268 с.
97. Löwdin P.-O. Correlation problem in many-electron quantum mechanics. I. Review of different approaches and discussion of some current ideas//Adv. Chem. Phys. N. Y.: Interscience, 1959. Vol. 2. P. 207—322.
98. Slater J. C. Exchange in spin-polarized energy bands//Phys. Rev. 1968. Vol. 165, N 2. P. 658—669.
99. Judd B. R. Atomic shell theory recast//Phys. Rev. 1967. Vol. 162, N 1. P. 28—37.

100. Кучас С. А., Каразия Р. И. Спин-поляризованный метод Хартри—Фока и локализация электронов во внешней оболочке // Лит. физ. сб. 1986. Т. XXVI, № 6. С. 666—675.
101. Hinze V. The unrestricted Hartree—Fock method//Czechosl. J. Phys. 1963. Vol. 13, N 9. P. 619—630.
102. Jucys A. P. On the extended method of calculations of atomic structures//Int. J. Quant. Chem. 1967. Vol. 1, N 4. P. 311—319.
103. Юцис А. П., Лазаускас В. М. Уравнения Хартри—Фока для неортогональных радиальных орбиталей // Проблемы теоретической физики. I. Квантовая механика. Л.: Изд-во ЛГУ. 1974. С. 108—117.
104. Klapisch M. A. Program for atomic wavefunctions computations by the parametric potential method//Comp. Phys. Comm. 1971. Vol. 2, N 5. P. 239—260.
105. Dietz K., Lechtenfeld O., Weymans G. Optimised mean fields for atoms. I. Mean field methods for the description of N -fermion systems//J. Phys. B. 1982. Vol. 15, N 23. P. 4301—4314.
106. Connerade J. P., Dietz K., Ohno M., Weymans G. g -Hartree mean-field analysis of inner-shell many-body effects for small- and large- Z atoms//J. Phys. B. 1985. Vol. 18, N 12. P. L351—L356.
107. Kohn W., Vashishta P. General density functional theory//Theory of the Inhomogeneous Electron Gas/Eds S. Lundqvist, N. M. March. N. Y.: Plenum, 1983. P. 79—147.
108. Judd B. R. Complex atomic spectra//Rep. Progr. Phys. 1985. Vol. 48, N 7. P. 907—954.
109. Rajnak K., Wybourne B. G. Configuration interaction effects in I^N configurations//Phys. Rev. 1963. Vol. 132, N 1. P. 280—290.
110. Богданович П. О., Жукаускас Г. Л. Приближенный учет суперпозиции конфигураций в атомных спектрах // Лит. физ. сб. 1983. Т. XXIII, № 3. С. 18—33.
111. Wybourne B. G. Spectroscopic Properties of Rare Earths. N. Y.: Interscience, 1965. 236 p.
112. Демехин В. Ф., Полтиникова Т. М., Байрачный Ю. И., Шелкович Т. В., Сухоруков В. Л. Мультиплетная структура рентгеновских и электронных спектров редкоземельных элементов // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1974. Т. 38, № 3. С. 593—598.
113. Демехин В. Ф., Сухоруков В. Л., Явна В. А., Кулагина С. А., Просандеев С. А., Байрачный Ю. И. Влияние конфигурационного взаимодействия на структуру рентгеновских спектров // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1976. Т. 40, № 2. С. 255—262.
114. Starace A. F. The quantum defect theory approach//Op. Cit. [13]. P. 395—406.
115. Fano U. Evolution of quantum defect methods//Comm. Atom. Mol. Phys. 1983. Vol. 13, N 4. P. 157—169.
116. Chang J. J. Relativistic quantum-defect theory. General formulation//Phys. Rev. A. 1983. Vol. 28, N 2. P. 592—603.
117. Fano U. Interaction between configurations with several open shells//Phys. Rev. 1965. Vol. 140, N 1A. P. 67—75.
118. Froese Fischer Ch. Brillouin's theorem for excited $nl^n nl^q$ configurations//J. Phys. B. 1973. Vol. 6, N 10. P. 1933—1941.
119. Каразия Р. И., Рудзикайте Л. С. Особенности смешивания электронных конфигураций, отличающихся квантовыми числами одного электрона // Лит. физ. сб. 1987. Т. XXVII, № 2. С. 144—155.
120. Кучас С. А., Каразия Р. И., Тутлис В. И. Некоторые закономерности смешивания $(s+d)^{N+1}$ -конфигураций // Лит. физ. сб. 1984. Т. XXIV, № 4. С. 16—28.
121. Sasaki F., Yoshimine M. Configuration-interaction study of atoms. I. Correlation energies of B, C, N, O, F and Ne//Phys. Rev. A. 1974. Vol. 9, N 1. P. 17—25.
122. Юцис А. П. Уравнения Фока в многоконфигурационном приближении // ЖЭТФ. 1952. Т. 23, № 2. С. 129—139.

123. Юцис А. П., Визбарайте Я. И., Батарунас И. В., Кавецкис В. И. О многоконфигурационном приближении и дальнейшем его развитии // *Гр. АН ЛитССР. Сер. Б.* 1958. Т. 2(14), № 1. С. 3—16.
124. Armstrong L., Jr. An open-shell random phase approximation // *J. Phys. B.* 1974. Vol. 7, N 17. P. 2320—2331.
125. Cherepkov N. A., Chernysheva L. V. Random phase approximation with exchange for open-shell atoms: photoionization of Cl // *Phys. Lett. A.* 1977. Vol. 60, N 2. P. 103—105.
126. Меркелис Г. В., Канияускас Ю. М., Рудзикас З. Б. Формальные методы стационарной теории возмущений в атомах // *Лит. физ. сб.* 1985. Т. XXV, № 5. С. 21—30.
127. Меркелис Г. В., Гайгалас Г. А., Рудзикас З. Б. Неприводимый тензорный вид и графическое представление эффективного гамильтониана атома в первых двух порядках стационарной теории возмущений // *Лит. физ. сб.* 1985. Т. XXV, № 5. С. 14—31.
128. Kelly H. P. Application of many-body diagram techniques in atomic physics // *Adv. Chem. Phys.* 1969. Vol. 14. P. 129—190.
129. Kelly H. P. Many body calculations of photoionization // *Op. Cit.* [22]. P. 305—337.
130. Fano U. Effects of configuration interaction on intensities and phase shifts // *Phys. Rev.* 1961. Vol. 124, N 6. P. 1866—1878.
131. Combet Farnoux F. Multichannel scattering theory of the resonant Auger effect in photoelectron spectroscopy // *Phys. Rev. A.* 1982. Vol. 25, N 1. P. 287—303.
132. Балашов В. В., Липовецкий С. С., Сенашенко В. С. О едином описании профиля резонансных линий в энергетических спектрах рассеянных и испускаемых электронов // *ЖЭТФ.* 1972. Т. 63, № 5. С. 1622—1627.
133. Lipovetsky S. S., Senashenko V. S. On the shape of the $(2s^2)^1S$ resonance in the spectra of electrons ejected from He atoms // *J. Phys. B.* 1974. Vol. 7, N 6. P. 693—703.
134. Mies F. H. Configuration interaction theory. Effects of overlapping resonances // *Phys. Rev.* 1968. Vol. 175, N 1. P. 164—175.
135. Åberg T., Howat G. Theory of the Auger effect // *Op. Cit.* [19]. P. 469—619.
136. Armstrong L., Jr., Theodosiou C. E., Wall M. J. Interference between radiative emission and autoionization in the decay of excited states of atoms // *Phys. Rev. A.* 1978. Vol. 18, N 6. P. 2538—2549.
137. Åberg T. A scattering approach to the decay of metastable states // *Phys. Scripta.* 1980. Vol. 21, N 3/4. P. 495—502.
138. Wendin G. Application of many-body problems to atomic physics // *Op. Cit.* [23]. P. 555—642.
139. Wendin G., Ohno M. Strong dynamical effects of many-electron interactions in photoelectron spectra from 4s and 4p core levels // *Phys. Scripta.* 1976. Vol. 14, N 4. P. 148—161.
140. Удрис А. И., Каразия Р. И. Изменение атомных величин при образовании вакансии во внутренней электронной оболочке атома // *Лит. физ. сб.* 1977. Т. XVII, № 2. С. 159—170.
141. Каразия Р. И., Удрис А. И., Грабаускас Д. В. Использование химических сдвигов электронных уровней для изучения распределения эффективных зарядов атомов в соединениях // *Ж. структ. хим.* 1977. Т. 18, № 4. С. 653—660.
142. Swensson S., Mårtensson N., Basilier E. et al. Lifetime broadening and Cl-resonances observed in ESCA // *Phys. Scripta.* 1976. Vol. 14, N 4. P. 141—147.
143. Cederbaum L. S., Schirmer J., Domcke W., von Niessen W. Complete breakdown of the quasiparticle picture for inner valence electrons // *J. Phys. B.* 1977. Vol. 10, N 15. P. L549—L553.
144. Мигдал А. Б. Теория конечных Ферми-систем и свойства атомных ядер. 2-е изд. М.: Наука, 1983. 430 с.
145. Kheifets A. S., Amusia M. Ya., Yarzemsky V. G. On the validity of the quasiparticle approximation in photoelectron spectroscopy // *J. Phys. B.* 1985. Vol. 18, N 11. P. 343—350.

146. Bauche-Arnoult C., Bauche J., Klapisch M. Variance of the distributions of energy levels and of the transition arrays in atomic spectra//Phys. Rev. A. 1979. Vol. 20, N 6. P. 2424—2439.
147. Каразия Р. И. Коллапс орбиты возбужденного электрона и особенности атомных спектров // УФН. 1981. Т. 135, № 1. С. 79—115.
148. Connerade J. P. The physics of non-Rydberg states//Op. Cit. [23]. P. 643—696.
149. Griffin D. C., Andrew K. L. Theoretical calculations of the d -, f -, and g -electron transition series//Phys. Rev. 1969. Vol. 177, N 1. P. 62—71.
150. Кучас С. А., Каросене А. В., Каразия Р. И. Локализация $4f$ -электрона в зависимости от термина в конфигурации $4d^9 4f$ для Хе, Cs, Ba, La // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1976. Т. 40, № 2. С. 270—278.
151. Кучас С. А., Каросене А. В., Каразия Р. И. Эффекты потенциального барьера в $4d$ -спектре фотопоглощения двукратного иона бария // Лит. физ. сб. 1983. Т. 23, № 3. С. 34—40.
152. Band I. M., Fomichev V. I., Trzhaskovskaja M. B. 'Dirac-Fock' atoms in the rare-earth region and the $4f$ wavefunction collapse phenomenon//J. Phys. B. 1981. Vol. 14, N 7. P. 1103—1118.
153. Каросене А. В., Канцерявичюс А. А. К интерпретации гигантских резонансов поглощения $4d$ -электронами // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1985. Т. 49, № 8. С. 1501—1504.
154. Åberg T., Jamison K. A., Richard P. Theory of two-electron rearrangement K X-ray transitions//Phys. Rev. A. 1977. Vol. 15, N 1. P. 172—179.
155. Racah G., Shadmi Y. The configurations $(3d+4s)^N$ in the second spectra of the iron group//Bull. Council Israel. 1959. Vol. 8F, N 1. P. 15—23.
156. Канцерявичюс А. Ю. О смешивании конфигураций $3d^N 4s^k$ в атомах и ионах переходных элементов // Лит. физ. сб. 1977. Т. 17, № 3. С. 295—303.
157. Beck D. R., Nicolaidis C. A. Theory of one electron binding energies including correlation, relativistic and radiative effects: application to free atoms and metals//Op. Cit. [16]. P. 329—359.
158. Beck D. R., Nicolaidis C. A. Specific correlation effects in inner-electron photoelectron spectroscopy//Phys. Rev. A. 1982. Vol. 26, N 2. P. 857—862.
159. Mehlhorn W. Structure and dynamics of atoms probed by inner-shell ionization//Op. Cit. [22]. P. 213—241.
160. Chen M. H., Crasemann B., Mårtensson N., Johansson B. Residual limitations of theoretical atomic-electron bindings energies//Phys. Rev. A. 1985. Vol. 31, N 2. P. 556—563.
161. Демехин В. Ф., Сухоруков В. Л., Шелкович Т. В., Явна В. А., Байрачный Ю. И. Многоконфигурационное приближение при интерпретации рентгеновских и электронных спектров переходных элементов // Ж. структ. хим. 1979. Т. 20, № 1. С. 38—48.
162. Chen M. H. Relativistic calculation of atomic transition probabilities//Op. Cit. [25]. P. 31—95.
163. McDaniel E. W., Flannery M. R., Thomas E. W., Manson S. T. Selected bibliography on atomic collisions: data collections, bibliographies, review articles, books, and papers of particular tutorial value//At. D. Nucl. D. Tabl. 1985. Vol. 33, N 1. P. 1—148.
164. Massey H. S. W., Burhop E. H. S. Electronic and Ionic Impact Phenomena. London: Oxford Univ., 1969. Vol. 1. 664 p.
165. Kim Y. K. Theory of electron-atom collisions//Physics of Ion-Ion and Electron-Ion Collisions/Eds F Brouillard, J. W. McGowan. N. Y.: Plenum, 1983. P. 101—165.
166. Друкарев Г. Ф. Столкновения электронов с атомами и молекулами. М.: Наука, 1978. 255 с.
167. Burke P. G. R-matrix theory of atomic and molecular processes//Atomic Physics 5/Eds R. Marrus, M. Prior, H. Shugart. N. Y.: Plenum, 1977. P. 293—312.
168. Bottcher C., Griffin D. C., Pindzola M. S. Excitation-autoionization of Ti^{3+} , Zr^{3+} and Hf^{3+} in the distorted-wave approximation with exchange//J. Phys. B. 1983. Vol. 16, N 3. P. L65—L70.

169. Lotz W. Electron impact ionization cross sections and ionization rate coefficients for atoms and ions//Z. Phys. 1968. Vol. 216, N 3. P. 241—247; 1969. Vol. 220, N 5. P. 466—472.
170. Вайнштейн Л. А., Собельман И. И., Юков Е. А. Сечения возбуждения атомов и ионов электронами. М.: Наука, 1972. 143 с.
171. Fano U. Differential inelastic scattering of relativistic charged particles//Phys. Rev. 1956. Vol. 102, N 2. P. 385—387.
172. Scofield J. H. K- and L-shell ionization of atoms by relativistic electrons//Phys. Rev. A. 1978. Vol. 18, N 3. P. 963—970.
173. Kolbenstvedt H. Asymptotic expression for K-shell ionization cross section with electrons//J. Appl. Phys. 1975. Vol. 46, N 6. P. 2771—2773.
174. Eschwey P., Manakos P. Structure functions and ionization of isolated atoms by charged projectiles//Z. Phys. A. 1982. Vol. 308, N 3. P. 199—207.
175. Демехин В. Ф., Байрачный Ю. И., Сухоруков В. Л., Просандеев С. А. К вопросу об интерпретации спектров L-серии элементов группы железа//Изв. АН СССР. Сер. физ. 1976. Т. 40, № 2. С. 263—266.
176. Madison H., Merzbacher R. Theory of charged-particle excitation//Op. Cit. [12]. P. 1—72.
177. Richard P. Ion-atom collisions//Op. Cit. [12]. P. 73—158.
178. Barrat M. The quasi-molecular model in heavy particle collisions//Op. Cit. [13]. P. 229—253.
179. Hippler R. Impact ionization by fast projectiles//Progress in Atomic Spectroscopy/Eds H. J. Beyer, H. Kleinpoppen. N. Y.: Plenum, 1984. Pt. C. P. 511—575.
180. Kocbach L., Hansteen J. M., Gundersen R. Review of the SCA method for inner shell ionization-results, limitations and possibilities//Nucl. Instr. Meth. 1980. Vol. 169, N 3. P. 281—291.
181. Bethe H., Jackiw R. Intermediate Quantum Mechanics. 2nd ed. N. Y.: Benjamin, 1968. 393 p.
182. Gryzinski M. Classical theory of atomic collisions. I. Theory of inelastic collisions//Phys. Rev. 1965. Vol. 138, N 2A. P. 336—358.
183. Briggs J. S. Molecular treatment of atomic collisions (inner shells)//Op. Cit. [20]. P. 421—445.
184. Garcia J. D., Fortner R. J., Kavanagh T. M. Inner-shell vacancy production in ion-atom collisions//Rev. Mod. Phys. 1973. Vol. 45, N 2. P. 111—177.
185. McGuire J. H., Weaver L. Independent electron approximation for atomic scattering by heavy particles//Phys. Rev. A. 1977. Vol. 16, N 1. P. 41—47.
186. Матвеев В. И., Парилис Э. С. Встряска при электронных переходах в атомах//УФН. 1982. Т. 138, № 4. С. 573—602.
187. Саченко В. П., Демехин В. Ф. Сателлиты рентгеновских спектров//ЖЭТФ. 1965. Т. 49, № 3. С. 765—769.
188. Aberg T. Theory of X-ray satellites//Phys. Rev. 1967. Vol. 156, N 1. P. 35—41.
189. Carlson T. A., Nestor C. W., Jr. Calculation of electron shake-off probabilities as the result of X-ray photoionization of the rare gases//Phys. Rev. A. 1973. Vol. 8, N 6. P. 2887—2894.
190. Starace A. F. Theory of atomic photoionization//Op. Cit. [19]. P. 1—121.
191. Cooper J. W. Photoionization of inner-shell electrons//Op. Cit. [12]. P. 159—199.
192. Pratt R. H., Ron A., Tseng H. K. Atomic photoelectric effect above 10 keV//Rev. Mod. Phys. 1973. Vol. 45, N 2. P. 273—325.
193. Kelly H. P., Carter S. C., Norum B. E. Calculations of photoionization of the 4d subshells of Ba and Ba²⁺//Phys. Rev. A. 1982. Vol. 25, N 4. P. 2052—2055.
194. Lucatorto T. B., McIlrath T. J., Sugar J., Younger S. M. Radical redistribution of the 4d oscillator strength observed in the photoabsorption of the Ba, Ba⁺ and Ba²⁺ sequence//Phys. Rev. Lett. 1981. Vol. 47, N 16. P. 1124—1128.
195. Каразия Р. И., Кучас С. А. Обменное электростатическое взаимодействие и особенности рентгеновских спектров//Лит. физ. сб. 1985. Т. XXV, № 6. С. 32—42.

196. Княускас Ю. М., Каразия Р. И. Алгебраические выражения для энергии термов максимальной мультиплетности и связанных с ними термов, а также основного и высшего уровней // Лит. физ. сб. 1985. Т. XXV, № 2. С. 31—41.
197. Каразия Р. И., Грудзинскас И. И. Выражения для средней энергии спектра излучения и фотовозбуждения // Лит. физ. сб. 1985. Т. XXV, № 5. С. 31—42.
198. Грудзинскас И. И. Дисперсия спектра фотопоглощения $n_1 l_1^{4l_1+2} n_2 l_2^{N_2} \rightarrow n_1 l_1^{4l_1+1} n_2 l_2^{N_2+1}$ // Лит. физ. сб. 1986. Т. XXVI, № 5. С. 536—547.
199. Armstrong L., Jr., Fielder W. R., Jr. Photoionization cross sections using the multiconfiguration Hartree-Fock and its extensions // Phys. Scripta. 1980. Vol. 21, N 3. P. 457—462.
200. Henry R. J. W., Lipsky L. Multichannel photo-ionization of atomic systems // Phys. Rev. 1967. Vol. 153, N 1. P. 51—56.
201. Combet Farnoux F. The close-coupling methods applied to photoionization of neutral atoms and positive ions // Op. Cit. [13]. P. 407—417.
202. Амусья М. Я., Иванов В. К., Шейнерман С. А., Шефтель С. И. Проявление перестройки электронных оболочек атомов в процессах ионизации // ЖЭТФ. 1980. Т. 78, № 3. С. 910—923.
203. Сухоруков В. Л., Петров И. Д., Демехин В. Ф., Лаврентьев С. В. Рентгеновские процессы с участием субвалентных электронов в Ag, Xe и HCl // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1985. Т. 49, № 8. С. 1463—1470.
204. Амусья М. Я., Долматов В. К., Иванов В. К. Фотоионизация атомов с полузаполненными оболочками // ЖЭТФ. 1983. Т. 85, № 1. С. 115—123.
205. Johnson W. R. Relativistic many-body calculations // Op. Cit. [22]. P. 149—170.
206. Amusia M. Ya., Ivanov V. K., Kupchenko V. A. Photoionization of inner-shells // J. Phys. B. 1981. Vol. 14, N 21. P. L667—L671.
207. Fadley C. S. Basic concepts of X-ray photoelectron spectroscopy // Op. Cit. [15]. P. 1—156.
208. Jacobs V. L. Theory of atomic photoionization measurements // J. Phys. B. 1972. Vol. 5, N 12. P. 2257—2271.
209. Dill D., Fano U. Parity unfavoredness and the distribution of photofragments // Phys. Rev. Lett. 1972. Vol. 29, N 18. P. 1203—1205.
210. Manson S. T., Dill D. The photoionization of atoms: cross-sections and photoelectron angular distributions // Op. Cit. [15]. P. 157—195.
211. Cooper J. W., Manson S. T. Photo-ionization in the soft X-ray range: angular distributions of photoelectrons and interpretation in terms of subshell structure // Phys. Rev. 1969. Vol. 177, N 1. P. 157—163.
212. Samson J. A. R. Angular distribution of photoelectrons // J. Opt. Soc. Amer. 1969. Vol. 59, N 3. P. 356—357.
213. Schmidt V. Angular distribution of photoelectrons after photoionization by elliptically polarized light // Phys. Lett. A. 1973. Vol. 45, N 1. P. 63—64.
214. Walker T. E. H., Waber J. T. The relativistic theory of the angular distribution of photoelectrons in jj coupling // J. Phys. B. 1973. Vol. 6, N 7. P. 1165—1175.
215. Черепков Н. А. Угловое распределение фотоэлектронов с определенной ориентацией спина // ЖЭТФ. 1973. Т. 65, № 3. С. 933—946.
216. Lee C. M. Spin polarization and angular distribution of photoelectrons // Phys. Rev. A. 1974. Vol. 10, N 5. P. 1598—1604.
217. Heinzmann U. Experimental determination of the phase differences of continuum wavefunctions describing the photoionization process of xenon atoms // J. Phys. B. 1980. Vol. 13, N 22. P. 4353—4381.
218. Wertheim G. K., Rosenzweig A., Cohen R. L., Guggenheim H. J. Exchange splitting in the $4f$ photoelectron spectra of the rare earths // Phys. Rev. Lett. 1971. Vol. 27, N 8. P. 505—507.
219. Заболоцкий Е. И., Ирхин Ю. П., Финкельштейн Л. Д. Вычисление спектров $4f$ -фотоэлектронов редких земель в кристаллах // Физ. тв. тела. 1974. Т. 16, № 4. С. 1142—1150.
220. Shirley D. A., Lee S. T., Süzer S. et al. Electron correlation in atoms from photoelectron spectroscopy // Atomic Physics 5/Eds R. Marrus, M. Prior, H. Shugart. N. Y.: Plenum, 1977. P. 313—324.

221. Hansen J. E. Correlation in the $ns^2\ ^1S$ ground states of Ca, Sr, Ba, Zn, Cd and Hg as determined by multiconfiguration Hartree—Fock calculations and photoelectron spectroscopy//Phys. Rev. A. 1977. Vol. 15, N 2. P. 810—813.
222. Dyall K. G., Larkins F. P. Satellite structure in atomic spectra//J. Phys. B. 1982. Vol. 15, N 2. P. 203—231.
223. Krause M. O., Carlson T. A., Fahlman A. Photoelectron spectrometry of manganese vapor between 12 and 110 eV//Phys. Rev. A. 1984. Vol. 30, N 3. P. 1316—1324.
224. Dyke J. M., Gravenor B. W. J., Lewis R. A., Morris A. Gas-phase high-temperature photoelectron spectra: an investigation of the transition metals iron, cobalt and nickel//J. Phys. B. 1982. Vol. 15, N 24. P. 4523—4534.
225. Martin R. L., Shirley D. A. Theory of the neon $1s$ correlation—peak intensities//Phys. Rev. A. 1976. Vol. 13, N 4. P. 1475—1483.
226. Dyall K. G., Larkins F. P., Bomben K. D., Thomas T. D. Satellite structure in the argon $2p$ X-ray photoelectron spectrum//J. Phys. B. 1981. Vol. 14, N 15. P. 2551—2558.
227. Lindau I. Resonance effects in photoelectron spectra//Op. Cit. [24]. P. 251—262.
228. Rosenberg R. A., White M. G., Thornton G., Shirley D. A. Selective resonant enhancement of electron-correlation satellites in atomic barium//Phys. Rev. Lett. 1979. Vol. 43, N 19. P. 1384—1387.
229. Fahlman A., Krause M. O., Carlson T. A., Svensson A. Xe $5s$, $5p$ correlation satellites in the region of strong interchannel interactions//Phys. Rev. A. 1984. Vol. 30, N 2. P. 812—819.
230. Ohno M., Wendin G. A many-body calculation of $3p$ XPS and Auger spectra for Zn//J. Phys. B. 1979. Vol. 12, N 8. P. 1305—1328.
231. Каразия Р. И., Грабаускас Д. В., Киселев А. А. Сдвиги жесткой рентгеновской линии при образовании нескольких вакансий в электронных оболочках // Лит. физ. сб. 1974. Т. XIV, № 2. С. 249—261.
232. Михайлов В. М., Ханонкинд М. А. Влияние ионизации атома на энергию рентгеновских переходов // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1971. Т. 35, № 1. С. 86—93.
233. Hansen P. G., Jonson B., Borchert G. L., Schult O. W. B. Mechanisms for energy shifts of atomic K X rays//Op. Cit. [25]. P. 237—280.
234. Блохин М. А., Швейцер И. Г. Рентгеноспектральный справочник. М.: Наука, 1982. 376 с.
235. Gavrila M., Hansen J. E. Calculation of transition probabilities for two-electron one-photon and hypersatellite transitions for ions with two vacancies in the K shell//J. Phys. B. 1978. Vol. 11, N 8. P. 1353—1381.
236. Briand J. P. Correlation effects in X-ray emission spectroscopy//Op. Cit. [13]. P. 287—308.
237. Гинзбург В. Л. О природе спонтанного излучения // УФН. 1983. Т. 140, № 4. С. 687—698.
238. Berezhko E. G., Kabachnik N. M. Theoretical study of inner-shell alignment of atoms in electron impact ionization: angular distribution and polarization of X-rays and Auger electrons//J. Phys. B. 1977. Vol. 10, N 12. P. 2467—2477.
239. Verkhovceva E. T., Pogrebnjak P. S. Manifestation of the dipole relaxation process of super-Coster—Kronig type in soft X-ray emission spectra of Kr and Xe//J. Phys. B. 1980. Vol. 13, N 18. P. 3535—3543.
240. Ohno M. Breakdown of the one-electron picture in $3d^{-1}—4p^{-1}$ X-ray emission spectrum of Xe//J. Phys. B. 1982. Vol. 15, N 14. P. 513—520.
241. Tsutsumi K. The X-ray non-diagram lines $K\beta$ of some compounds of the iron group//J. Phys. Soc. Jap. 1959. Vol. 14, N 12. P. 1696—1706.
242. Нефедов В. И. Мультиплетная структура линий $K_{\alpha_{1,2}}$ переходных элементов // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1964. Т. 28, № 5. С. 816—822.
243. Ekstig B., Källne E., Noreland E., Manne R. Electron interaction in transition metal X-ray emission spectra//Phys. Scripta. 1970. Vol. 2, N 1/2. P. 38—44.
244. Salem S. I., Lee P. L. The effect of partially filled shells on X-ray emission lines//4th Int. Conf. on Atom. Phys. Heidelberg, 1974. P. 682—685.

245. Crasemann B. Relativity: X-ray and Auger transitions//Op. Cit. [17]. P. 97—107.
246. Deslattes R. D., Jacobs L., Kessler E. G., Schwitz W. Comparison of relativistic atomic SCF calculations with improved experimental data//Op. Cit. [18]. P. 144—152.
247. Crasemann B. Atomic inner-shell transitions. Theory and the need for experiments//IEEE Trans. on Nucl. Sci. 1983. Vol. 30, N 2. P. 887—890.
248. Каразия Р. И., Кучас С. А. Заселение конфигураций Ar II и Ar III при электронном ударе и последующих процессах и структура эмиссионного спектра $L_{2,3}$ // Лит. физ. сб. 1979. Т. XIX, № 4. С. 495—504.
249. Dyall K. G., Grant I. P. The $K\beta$ X-ray emission spectrum of argon: a theoretical account//J. Phys. B. 1984. Vol. 17, N 7. P. 1281—1300.
250. Åberg T. Two-photon emission, the radiative Auger effect, and the double Auger process//Op. Cit. [12]. P. 353—375.
251. Afrosimov V. V., Shergin A. P. Correlated transitions in atom with two inner-shell vacancies//Atomic Physics, 6/Ed. R. J. Damburg. Riga; London: Zinatne; Plenum, 1979. P. 289—307.
252. Baptista G. B. Two-electron one-photon decay rates in doubly ionized atoms//J. Phys. B. I. 1984. Vol. 17, N 11. P. 2177—2188; II. 1986. Vol. 19, N 2. P. 159—169.
253. Демехин В. Ф., Саченко В. П. Спектральное положение $K\alpha$ -спутников. Относительные интенсивности $K\alpha$ -спутников и химическая связь // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1967. Т. 31, № 6. С. 900—911.
254. Amusia M. Ya. Single-photon and single-electron decay of double vacancy states in atoms//Comm. At. Mol. Phys. 1979. Vol. 9, N 1. P. 23—34.
255. Luken W. L., Greenberg J. S., Vincent P. X-ray transitions between correlated many-electron quantum states//Phys. Rev. A. 1977. Vol. 15, N 6. P. 2305—2311.
256. Ведринский Р. В., Колесников В. В. Форма рентгеновского спектра и оже-переходы // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1967. Т. 31, № 6. С. 891—897.
257. Crasemann B. Probing atomic inner shells//Op. Cit. [24]. P. 51—60.
258. Chen M. H., Crasemann B., Aoyagi M., Mark H. Interpretation of the silver L X-ray spectrum//Phys. Rev. A. 1977. Vol. 15, N 6. P. 2312—2323.
259. Mehlhorn W. Auger-electron spectrometry of core levels of atoms//Op. Cit. [25]. P. 119—180.
260. Larkins F. P. Transition energies//Op. Cit. [12]. P. 377—409.
261. Coghlan W. A., Clausing R. E. Auger catalog. Calculated transition energies listed by energy and element//Atom. Data. 1973. Vol. 5, N 4. P. 317—469.
262. Larkins F. P. Semi-empirical Auger electron energies. I. General method and K - LL line energies//J. Phys. B. 1976. Vol. 9, N 1. P. 47—58.
263. Кишиневский Л. М., Матвеев В. И., Парилис Э. С. «Половинный» эффект Оже // Письма в ЖТФ. 1976. Т. 2, № 15. С. 710—714.
264. Mirachmedov M. N., Parilis E. S. Auger and X-ray cascades following inner shell ionization//Op. Cit. [24]. P. 177—191.
265. McGuire E. J. Auger and Coster-Kronig transitions//Op. Cit. [12]. P. 293—330.
266. Каразия Р. И., Удрис А. И., Грудзинскас Й. И. Выражения для вероятностей оже-переходов в случае конфигураций с одной незаполненной оболочкой // Лит. физ. сб. 1975. Т. XV, № 4. С. 527—537.
267. Грудзинскас Й. И., Каразия Р. И., Кучас С. А. Оже-переходы при распаде вакансий в субвалентных оболочках Kг и Хе // Лит. физ. сб. 1983. Т. XXIII, № 4. С. 23—33.
268. Kostroun V. O., Chen M. H., Crasemann B. Atomic radiation transition probabilities to the 1s state and theoretical K -shell fluorescence yields//Phys. Rev. A. 1971. Vol. 3, N 2. P. 533—545.
269. Ginocchio J. N. Operator averages in a shel-model basis//Phys. Rev. C. 1973. Vol. 8, N 1. P. 135—145.
270. Каразия Р. И. Приближенная инвариантность оже- и радиационных ширин уровней и выхода флуоресценции // Лит. физ. сб. 1983. Т. 23, № 1. С. 6—16.
271. Huang K.-N. Relativistic radiationless transitions in atoms//J. Phys. B. 1978. Vol. 11, N 5. P. 787—795.

272. Aksela H., Aksela S., Bancroft G. M. et al. $N_{4,5}OO$ resonance Auger spectra of Xe studied with selective excitation by synchrotron radiation//Phys. Rev. A. 1986. Vol. 33, N 6. P. 3867—3875.
273. Cleff B., Mehlhorn W. On the angular distribution of Auger electrons following impact ionization//J. Phys. B. 1974. Vol. 7, N 5. P. 593—604.
274. Kabachnik N. M., Sazhina I. P. Angular distribution and spin polarization of Auger electrons//J. Phys. B. 1984. Vol. 17, N 7. P. 1335—1342.
275. Klar H. Spin polarization of Auger electrons//J. Phys. B. 1980. Vol. 13, N 24. P. 4741—4749.
276. Beck D. R., Nicolaides C. A. Theory of Auger energies in free atoms: application to the alkaline earths//Phys. Rev. 1986. Vol. 33, N 6. P. 3885—3890.
277. Dyall K. G., Larkins F. P. Satellite structure in atomic spectra. IV. The $L_{2,3}MM$ Auger spectrum of argon//J. Phys. B. 1982. Vol. 15, N 17. P. 2793—2806.
278. Mehlhorn W., Schmitz W., Stalherm D. Korrelationseffekte in den Auger-Spektren von Edelgasen//Z. Phys. 1972. B. 252, H. 5. S. 399—411.
279. Богдановичене М. И., Каразия Р. И. Совместное рассмотрение $KrM_{4,5}NN$, $XeN_{4,5}OO$ оже-спектров и энергетических уровней Kr III и Xe III // Лит. физ. сб. 1981. Т. XXI, № 2. С. 39—52.
280. Aksela H., Aksela S., Patana H. Auger energies of free atoms. Comparison between experiment and relativistic theory//Phys. Rev. A. 1984. Vol. 30, N 2. P. 858—864.
281. Chen M. H. Effects of relativity and correlation on $L-MM$ Auger spectra//Phys. Rev. A. 1985. Vol. 31, N 1. P. 177—186.
282. Kelly H. P. K. Auger rates calculated for Ne^{+} //Phys. Rev. A. 1975. Vol. 11, N 2. P. 556—565.
283. Амусья М. Я., Килин В. А., Колесникова А. Н., Ли И. С. «Углубление» вакансий в корреляционных распадах двухдырочных состояний атомов. Письма в ЖТФ. 1984. Т. 10, № 17. С. 1029—1033.
284. Ohno M., Wendin G. Many-electron theory of X-ray photoelectron spectra: N -shell line widths in the ${}_{46}Pd$ to ${}_{92}U$ range//Phys. Rev. A. 1985. Vol. 31, N 4. P. 2318—2330.
285. Amusia M. Ya., Kuchiev M. Yu., Sheinerman S. A., Sheftel S. J. Inner-shell correlation in the formation of singly charged ions near the Ar L -shell ionization threshold//J. Phys. B. 1977. Vol. 10, N 14. P. L535—L539.
286. Niehaus A. Analysis of post-collision interactions in Auger processes following near-threshold inner-shell photoionization//J. Phys. B. 1977. Vol. 10, N 10. P. 1845—1857.
287. Schmidt V. Post-collision interaction in inner-shell ionization//Op. Cit. [21]. P. 544—558.
288. Chiang T.-C., Eastman D. E., Himpfel F. J. et al. Observation of the transition from uncollapsed to collapsed excited f -wave functions in I^{-} , Xe, and Cs^{+} via the giant post-collision-interaction Auger effect//Phys. Rev. Lett. 1980. Vol. 45, N. 23. P. 1846—1849.
289. Гайтлер В. Квантовая теория излучения // Пер. с англ. М.: Изд. ин. лит., 1956. 491 с.
290. Гордеев Ю. С., Огурцов Г. Н. Об интерпретации энергетических спектров электронов, образующихся при атомных столкновениях // ЖЭТФ. 1971. Т. 60, № 6. С. 2051—2059.
291. Nelson G. C., John W., Saunders B. G. Widths of the $K\alpha_1$ and $K\alpha_2$ X-ray lines for $Z > 50$ //Phys. Rev. 1969. Vol. 187, N 1. P. 1—5.
292. Salem S. I., Lee P. L. Experimental widths of K and L X-ray lines//At. D. Nucl. D. Tabl. 1976. Vol. 18, N 3. P. 233—241.
293. Vambynek W., Crasemann B., Fink R. W. et al. X-ray fluorescence yields, Auger, and Coster-Kronig transition probabilities//Rev. Mod. Phys. 1972. Vol. 44, N 4. P. 716—813.
294. Chen M. H., Crasemann B. Multiplet effects on the $L_{2,3}$ fluorescence yield of multiply ionized Ar//Phys. Rev. A. 1974. Vol. 10, N 6. P. 2232—2239.
295. Зонн В. А. О тормозном эффекте при столкновениях электронов с атомами // ЖЭТФ. 1977. Т. 73, № 1. С. 128—133.
296. Amusia M. Ya. "Atomic" bremsstrahlung spectrum/Comm. At. Mol. Phys. 1982. Vol. 11, N 3—5. P. 123—137.

297. Pratt R. H., Feng I. J. Electron-atom bremsstrahlung//Op. Cit. [25]. P. 533—580.
298. Haug E., Keppler M. Bremsstrahlung in the field of bound electrons//J. Phys. B. 1984. Vol. 17, N 10. P. 2075—2084.
299. Pratt R. H. Electron bremsstrahlung//Op. Cit. [18]. P. 411—422.
300. Koch H. W., Motz J. W. Bremsstrahlung cross-section formulas and related data//Rev. Mod. Phys. 1959. Vol. 31, N 4. P. 920—955.
301. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теория поля. М.: Наука, 1973. 504 с.
302. Амусья М. Я., Зимкина Т. М., Кучиев М. Ю. Широкие эмиссионные полосы в излучении атомов под действием быстрых электронов // ЖТФ. 1982. Т. 52, № 7. С. 1424—1426.
303. Verkhovtseva E. T., Gnatenko E. V., Pogrebnjak P. S. Investigation of the connection between "giant" resonances and "atomic" bremsstrahlung//J. Phys. B. 1983. Vol. 16, N 20. P. L613—L616.
304. Lee C. M., Pratt R. H. Comment on structure near the cutoff of the continuous X-ray spectrum of lanthanum//Phys. Rev. A. 1975. Vol. 12, N 2. P. 707—709.
305. Chamberlain M. B., Burr A. F., Liefeld R. J. Excitation-energy-dependent features in the continuum spectrum of cerium near the M_α and M_β X-ray emission lines//Phys. Rev. A. 1974. Vol. 9, N 2. P. 663—667.
306. Pratt R. H., Tseng H. K., Lee C. M. et al. Bremsstrahlung energy spectra from electrons of kinetic energy $1 \text{ keV} \leq T_1 \leq 2000 \text{ keV}$ incident on neutral atoms $2 \leq Z \leq 92$ //At. D. Nucl. D. Tabl. 1977. Vol. 20, N 2. P. 175—209.
307. Tseng H. K., Pratt R. H. Exact screened calculations of atomic-field bremsstrahlung//Phys. Rev. A. 1971. Vol. 3, N 1. P. 100—115.
308. Амусья М. Я., Кучиев М. Ю., Король А. В., Соловьев А. В. Тормозное излучение релятивистских частиц с учетом динамической поляризуемости атома-мишени // ЖЭТФ. 1985. Т. 88, № 2. С. 383—389.
309. Gavrilin M. Photon-atom elastic scattering//Op. Cit. [21]. P. 357—388.
310. Åberg T., Tulkki J. Inelastic X-ray scattering including resonance phenomena//Op. Cit. [25]. P. 419—463.
311. Иверонова В. И., Ревкевич Г. П. Теория рассеяния рентгеновских лучей. 2-е изд. М.: Изд-во МГУ, 1978, 227 с.
312. Kissel L., Pratt R. H., Roy S. C. Rayleigh scattering by neutral atoms, 100 eV to 10 MeV//Phys. Rev. A. 1980. Vol. 22, N 5. P. 1970—2004.
313. Henke B. L., Lee P., Tanaka T. J. et al. Low-energy X-ray interaction coefficients: photoabsorption scattering, and reflection. $E=100\text{--}2000 \text{ eV}$, $Z=1\text{--}94$ //At. D. Nucl. D. Tabl. 1982. Vol. 27, N 1. P. 1—144.
314. Parker J. C., Pratt R. H. Validity of common assumptions for anomalous scattering//Phys. Rev. A. 1984. Vol. 29, N 1. P. 152—158.
315. Kissel L., Pratt R. H. Rayleigh scattering: elastic photon scattering by bound electrons//Op. Cit. [25]. P. 465—532.
316. Lin C., Cheng K. T., Johnson W. R. Rayleigh scattering of photons by helium//Phys. Rev. A. 1975. Vol. 11, N 6. P. 1946—1956.
317. Eisenberger P., Platzman P. M., Winick H. Resonant X-ray Raman scattering studies using synchrotron radiation//Phys. Rev. B. 1976. Vol. 13, N 6. P. 2377—2380.
318. Brown G. S., Chen M. H., Crasemann B., Ice G. E. Observation of the Auger resonant Raman effect//Phys. Rev. Lett. 1980. Vol. 45, N 24. P. 1937—1940.
319. Cooper M. Compton scattering and electron momentum distributions//Adv. in Phys. 1971. Vol. 20, N 86. P. 453—491.
320. Briggs F., Mendelsohn L. B., Mann J. B. Hartree-Fock Compton profiles for the elements//At. D. Nucl. D. Tabl. 1975. Vol. 16, N 3. P. 201—309.
321. Jauch J. M., Rohrlich F. Theory of Photons and Electrons//Cambridge: Addison-Wesley, 1955. 228 p.
322. Bhatt G., Grotch H., Kazes E., Owen D. A. Relativistic spin-dependent Compton scattering from electrons//Phys. Rev. A. 1983. Vol. 28, N 4. P. 2195—2200.

- 323. Briand J. P., Girard D., Kostroun V. O. et al. X-ray Raman and Compton scattering in the vicinity of a deep atomic level//Phys. Rev. Lett. 1981. Vol. 46, N 25. P. 1625—1628.
- 324. Радциг А. А., Смирнов Б. М. Параметры атомов и атомных ионов. 2-е изд. М.: Энергоатомиздат, 1986. 344 с.
- 325. Jolly W. L., Bomben K. D., Eyermann C. J. Core-electron binding energies for gaseous atoms and molecules//At. D. Nucl. D. Tabl. 1984. Vol. 31, N 3. P. 433—494.
- 326. Sevier K. D. Atomic electron binding energies//At. D. Nucl. D. Tabl. 1979. Vol. 24, N 4. P. 323—371.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Автоионизация 91, 94, 185
 Автоионизационный уровень 91
 в спектре излучения 178
 в спектре фотопоглощения 142, 143, 151
 возбуждение в него 95, 143, 201
 волновая функция 92, 93
 интерференция в окрестности 94, 95, 201
 резонансная энергия 93
 спектроскопический фактор 94, 102, 200
 форма 93, 94, 102
 ширина 93, 97, 102
 Амплитуда элементарного процесса 56, 57, 82
 Асимметрия линии 180, 211
 Атомная система единиц 7

 Бете формула 123, 125
 Блоха уравнение обобщенное 81, 85
 Борновское приближение 120
 для ионно-атомных столкновений 127, 128
 для тормозного излучения 223
 искаженных волн 124, 125
 первое плоских волн 121—125
 Брейта оператор 42, 50
 Бриллюэна—Вигнера ряд 79—81, 91, 101, 156
 Бриллюэна теорема 74, 75
 Бургера—Доргело правило 179

 Вакансия
 влияние на характеристики атома 103
 квазичастица 98, 101, 102, 104, 157, 166
 симметрия «вакансия—электрон» 97—100
 собственная энергия 101, 104
 уровни энергии 33, 99, 100, 112
 Вариационный принцип
 для возбужденного состояния 35
 для основного состояния 35, 39
 Кона 119
 Взаимодействие *см. также* Электро-
 статическое в., Спин-орбитальное в.,
 Релятивистские поправки
 контактное 50, 51
 «орбита—орбита» 50, 51
 спин—контактное 50, 51
 «спин—спин» 50, 51, 53
 Взаимодействие конфигураций 70, 91, 111
 в основном состоянии 166
 в релятивистском приближении 41, 48
 комплекса квазивырожденных кон-
 фигураций 111, 199
 при одноэлектронном возбуждении 74, 112, 199
 с континуумами Костера—Кронига 112, 113, 165, 168, 169, 199
 Взаимодействия конфигураций метод 70, 76, 113, 183
 сходимость 76
 Вигнера—Эккарта теорема 20
 Вириала теорема 26
 Внезапного возмущения метод 131—136, 183
 Возбуждение атомов
 фотонами 114, 142, 143
 электронами 114, 118—124
 Волновая функция
 антисимметричная 15—18
 в импульсном представлении 129, 239
 двухэлектронная 15, 16
 зависимость от Z 40
 замороженная 36, 39, 71, 103, 146
 одноэлектронная нерелятивистская 10
 одноэлектронная релятивистская 41
 ортогональность к функциям ниже-
 лежащих состояний 35, 38, 39
 связанных моментов 11, 15, 16
 электрона в поле атома 39, 124, 141
 Время жизни возбужденного состоя-
 ния 205
 Встряски модель 132, 133
 Встряхивание 133—135
 Вторичного квантования представле-
 ние 24, 69, 82
 Выстраивание атомов 116, 177
 влияние на оже-спектр 198
 влияние на спектр излучения 177
 Выход флуоресценции 211—213
 слабая зависимость от терма 217

 Гамильтониан
 атома нерелятивистский 26
 атома релятивистский 42
 Брейта 42
 Брейта в приближении Паули 50
 Дирака 40
 модельный 78, 84
 системы атом+электрон 121
 электронов и фотонов 54, 55
 эффективный 69, 81, 87

- эффективный релятивистский 48
 Генеалогический коэффициент 17, 25, 99
 для почти заполненной оболочки 18
 с двумя отщепленными электронами 18
 Гиперсателлит 174
 Группа вращений 11, 16, 19
 Диграммы линии
 оже-спектра 187
 спектра излучения 171—174
 Диаграммы ряда возмущений
 амплитуды оже-перехода 89
 амплитуды тормозного излучения 224
 амплитуды фотопоглощения 90, 153—156, 166, 167
 операторов 82—87
 правила 87—88, 90, 101, 153
 ПСФО 154
 собственной энергии 101, 102, 183
 энергии 87, 88
 Дипольное приближение
 возбуждение атома электронами 123
 рентгеновские переходы 58, 176
 угловое распределение фотоэлектронов 159—162
 фотопоглощение 140—142, 148
 Дипольные переходы
 асимптотическое соотношение для интеграла 147
 r - и v -формы 62, 63
 зависимость от Z 61
 Дирака матрица 40
 Дирака уравнение 40
 Дирака—Фока уравнения 46—48
 для комплекса подконфигураций 47
 для фиксированного значения J 47
 нефизические решения 47, 48
 Дисперсионное соотношение 225, 235
 Дисперсия спектра уровней энергии 108
 Доплеровское уширение линий 208
 Дублет экранирования 174
 Единое описание процессов возбуждения и распада 114, 157, 183, 201, 202
 Заселенности уровней 115—118, 205
 пропорциональные статвесам 117, 197
 Излучение *см. также* Радиационные переходы
 интенсивность 177—179, 206
 мультипольное магнитное 58
 мультипольное электрическое 58
 поляризация 176, 177
 Излучения спектр *см. также* Диаграммы линии, Сателлиты
 вторичный или флуоресцентный 175
 мультипольное расщепление 180
 первичный 175
 связь с фотоионизацией 183, 184
 серия 172
 средняя энергия 181
 Изоспиновый базис 38, 74
 Импульсное представление 238—241
 Индекс асимметрии 211
 Интенсивность линии излучения 177—179
 форма 206—208
 Интерференционные эффекты
 возбуждение в автоионизационное состояние 94, 95
 оже-спектр 197
 прямое и двухступенчатое возбуждение 201
 Ионизация атомов
 в модели внезапного возмущения 133—136
 ионами 127—131
 фотоионизация 140—148
 электронами 124—127
 К-матрица 119, 152
 Калибровка электромагнитного поля
 кулоновская 42, 54
 Калибровочная постоянная 62, 63
 Каскады
 оже 187, 188
 при распаде вакансии 117, 185
 Квазиспин 25, 99
 Квантовое число старшинства 16, 25
 Квантового дефекта метод 70
 Квантовый дефект 70, 147
 Классификация уровней 106, 107
 Коллапс электрона 109—111
 влияние на спектр фотопоглощения 149, 150
 дискретного спектра 109, 110
 непрерывного спектра 111, 225
 Комптона эффект *см. Рассеяние рентгеновских лучей*
 Комптоновский профиль 240
 Континуум *см. также* Автоионизационный уровень
 взаимодействие с ним дискретного состояния 91—96, 112, 113, 199
 Костера—Кронига и супер-Костера—Кронига 104, 112, 113, 168
 связь с серией Ридберга 147

- дискретное состояние + несколько континуумов 96
- Конфигурация
 комплекс 111, 112
 нормальная 112, 117
 с вакансией 97—104, 109, 112
 сопряженные 98
- Корреляции между электронами
 в конечном состоянии иона 165, 166, 199
 в конечном состоянии континуума 165, 200
 в состоянии с вакансией 112, 113, 165, 199
 в состоянии с двумя вакансиями 199
 внутриканальные 154
 двухэлектронные 77, 78, 169, 182
 межканальные 154
- Корреляционная энергия 66
- Корреляционный метод 66
- Корреляционные эффекты 6
 во втором порядке 68
 в оже-спектрах 187, 199—202
 в приближении Хартри—Фока 39, 75, 154
 в спектрах излучения 182—184
 в спектрах фотопоглощения 151—157
 в упругом рассеянии рентгеновских лучей 235
 в фотоэлектронных спектрах 165—167
 для энергий связи 168
- Костера—Кронига переходы 186, 194, 214
- Коэффициент ветвления 116
- Коэффициенты векторного сложения моментов
 Вигнера 12, 27
 Клебша—Гордана 11, 12
 $6j$ - 13, 247
 $9j$ - 14, 247
- обобщенный Клебша—Гордана 13
- Купера минимум 61, 146, 149, 165
- Купмэнса теорема 36
 обобщенная 169
- Лэмбовский сдвиг 53, 54
- Магический угол 160, 163, 198
- Матрица плотности 135
- Матрица преобразования 13, 106, 249
- Матричные элементы операторов
 для частично и почти заполненных оболочек 24, 99
 Брейта 43—45
 нерелятивистских радиационных пе-
- реходов 60, 61, 114
 релятивистских радиационных переходов 63, 64
 спин-орбитального взаимодействия 32, 33, 52
 электростатического взаимодействия 27—31, 43—46, 73, 150
 $U^{(k)}$, $V^{(k1)}$ 21—23, 44
- Многоконфигурационное приближение 70, 118, 151 см также Взаимодействие конфигураций
 матричные элементы нерелятивистские 71—73
 матричные элементы релятивистские 73
- Модельное пространство 79
- Момент количества движения 10, 11, 19
 векторное сложение 11
 коммутация 10, 11, 19
 собственные значения 10
 субматричный элемент 20
- Мультиплетное расщепление 180
- Мультипольный момент 59
- Мультипольное излучение см. Радиационные переходы
- Неприводимый тензорный оператор 19—21
 матричные элементы 20—22
 система фаз 20
 скалярное произведение 21
 тензорное произведение 21
- Нормальная конфигурация 117, 150, 151
- Нормировка волновой функции непрерывного спектра 40
- Обменная функция
 Дирака—Фока 47
 Хартри—Фока 35, 36, 109
- Обменное взаимодействие 28—30, 36, 150
 в релятивистском приближении 46
 в электронно-атомных столкновениях 120, 123
 и структура рентгеновских спектров 150, 180
- Одноконфигурационное приближение
 для спектра фотопоглощения 144—151
 применимость 111, 148, 182
 релятивистское 48, 182
- Одноэлектронная энергия
 Дирака—Фока 47
 Хартри—Фока 36
- Одноэлектронные состояния 9, 82
- Оже-переходы 89, 185
 амплитуда 191—193

- вероятность 188—191
- двухчастичная модель 187, 191, 195
- каскады 188
- правила отбора 190
- сила совокупности 194—196
- трехэлектронные 187
- энергия 186, 187
- Оже-спектр**
 - корреляционные эффекты 187, 199—201
 - послестолкновительное взаимодействие 202—204
 - резонансного рассеяния метод 201, 202
 - релятивистские эффекты 196, 200
 - серия 186
- Оже-ширина уровня** 89, 102, 215, 217, 218
 - приближенная инвариантность 217
 - средняя 196, 218
- Оже-электроны**
 - волновая функция 188, 194
 - спиновая поляризация 199
 - угловое распределение 197, 198
- Оже-эффект**
 - двойной 187
 - радиационный 182, 188
 - резонансный 197
 - резонансный комбинационный 237
- Оператор**
 - в форме вторичного квантования 24, 82
 - волновой 81, 84—87
 - графическое изображение 82, 83
 - двухэлектронный 24, 82
 - конъюгации 98
 - неприводимый тензорный 19
 - нормальная форма 83
 - одноэлектронный 24, 82
 - проектирования 79, 80
 - резольвенты 80
 - рождения и уничтожения фотона 55
 - рождения и уничтожения электрона 24, 25, 82, 83, 98
 - $C^{(k)}$ 27, 28
 - $U^{(k)}$ 22—24, 29, 30, 44
 - $V^{(k1)}$ 22—24, 30
- Операторы радиационных переходов**
 - зависимость от калибровочной постоянной 62
 - мультипольный магнитный релятивистский 63
 - матричные элементы 63, 64
 - мультипольный электрический 59, 62
 - нерелятивистские матричные элементы 60, 61, 144
 - релятивистские матричные эле-
- менты 63, 64
 - поправки перекрывания и обмена 59
 - формы 62, 63
- Оптическая теорема 157
- Орбиталь *см. также* Волновая функция
 - естественная 77
- Ортогональность волновых функций к функциям нижележащих состояний 35, 38
- Основное состояние 34
- Основной терм 117, 150—151
- Основного терма приближение 127, 180
- Основной уровень 117, 151
- Паули принцип 15, 17, 24
- Перекрывания и обмена эффекты
 - оже-спектр 194
 - радиационные переходы 59
 - энергия 71
 - спектр фотопоглощения 147
- Перекрывания интегралы 134, 136
- Переходы *см.* Радиационные п., Оже-п.
- Плотность состояний 56
- Полный эксперимент фотоионизации 162
- Полуэмпирический метод для
 - автоионизационных резонансов 96
 - возбуждения атома 123
 - волновых функций 67
 - ионизации атома 126
 - уровней энергии 68
 - энергий оже-переходов 186
- Поляризация фотона 55, 177
- Поляризация вакуума 53, 54
- Поляризуемость атома
 - динамическая 156, 157, 224
- Пороговые эффекты в спектрах *см. также* Потенциального барьера эффекты
 - излучения 183
 - комбинационного рассеяния 237
 - Оже 194, 202
 - тормозного излучения 224, 225
 - фотопоглощения 148, 149
 - фотоэлектронном 165
- Послестолкновительное взаимодействие 203, 204
- Постоянная спин-орбитального взаимодействия 32, 49, 52, 71
- Постоянная экранирования 100, 103
 - внутреннего 100
 - полного 100
- Потенциал ионизации 167 *см. также* Энергия связи
- Потенциальная функция (потенциал)

- Хартри—Фока 36, 84
 обменная 36, 109
 Слэтера 36
 эффективная 109
 Дирака—Фока 47
 Потенциальный барьер 109—111
 Потенциального барьера эффекты в спектрах
 оже 194
 тормозного излучения 225
 фотопоглощения 149
 Приближение случайных фаз 154, 155
 Промежуточная нормировка 79, 90
 Промежуточная связь 38, 106, 107
- R-матрицы метод 120
 Радиальные интегралы
 зависимость от Z
 кулоновских 31
 $I(nl)$ 27
 ζ_{nl} 33
 $\langle nl|r|n'l' \rangle$ 61
 кулоновские нерелятивистские 29, 73
 поправки к ним 51, 69
 кулоновские релятивистские 43
 кулоновские полуэмпирические 68, 70
 эффективные релятивистские 49
 Радиационная ширина уровня 57, 57, 214, 216—218
 приближенная инвариантность 216, 217
 средняя 218
 Радиационные переходы *см. также*
 Операторы, Излучение
 вероятность 56, 57, 175—178
 двухэлектронные 182—183
 дипольные магнитные 58, 178
 дипольные электрические 58, 172, 176
 двухфотонные 56
 $K\alpha$, $K\beta$ 182
 квадрупольные электрические 58, 172, 177
 мультипольные в релятивистском приближении 63, 64, 178
 правила отбора 59, 176
 радиационного двухэлектронного перестраивания 112, 182
 Разложение по сферическим функциям
 оператора дипольного перехода 140
 оператора электростатического взаимодействия 27
 экспоненты 122
 Радиационный оже-эффект 182, 188
- Рассеяние рентгеновских лучей 227
 амплитуда 229, 230, 236
 аномальное 232, 235
 импульсное приближение 238—241
 комбинационное 228, 236, 237
 комптоновское 228, 237—241
 корреляционные эффекты 235
 неупругое 228
 свободным электроном 232, 241
 сечение рассеяния 228
 упругое 228, 232—236
 формфакторное приближение 233—235
 Резольвенты оператор 80
 Релаксация оболочек 101—104, 114, 130, 155, 183
 время 146
 энергия 103, 146
 Релятивистские поправки
 в первом порядке 50—54
 зависимость массы от скорости 50
 зависимость от частоты виртуального фотона 54
 поляризация вакуума 53, 54
 поправка Дарвина 50, 51
 радиационная 53, 54
 Релятивистские эффекты 6
 в оже-спектре 196, 200
 в спектре излучения 181, 182
 в спектре тормозного излучения 226
 в электронно-атомных столкновениях 126
 вторичные 53
 для ширин уровней 215
 для энергии связи 168
 при упругом рассеянии 236
 при комптоновском рассеянии 240, 241
 приближенный учет для энергии 48
 прямые 53
 Ридберга серия 61, 70, 104, 144, 147, 149
 Рэлея—Шредингера ряд 79, 81—91
- Самосогласованного поля метод 37
 Сателлиты
 гиперсателлиты 174
 кратной ионизации 171, 183
 модель внезапного возмущения 133, 183
 оже-спектра 187, 188, 199, 200
 резонансные 165
 спектра излучения 112, 174, 180, 182—185
 фотоэлектронного спектра 165, 166
 Связь
 jj 16, 48, 105, 106
 jk и LK 105

- LS 15, 105, 106
- неоднородная 105
- однородная 105
- переход от одной связи к другой 13, 106, 249
- промежуточная 38, 106, 107
- средняя чистота 106
- тип связи 104
- Сдвиг (энергии)
 - оже-линии послестолкновительный 203, 204
 - рентгеновской линии 170
 - фотоэлектронной линии 169
- Сечение (эффективное) процесса 57, 228
 - усредненное по распределению частиц 116
- Сила взаимодействия конфигураций 75
 - сила линии 64
 - сила осциллятора 65
 - обобщенная 122
 - плотность 65
 - суммы 65
- Сила совокупности переходов
 - оже 194—196
 - радиационных 64, 65
- Сильной связи метод 118—120
 - для фотопоглощения 152
 - уравнения 120
- Система фаз
 - псевдостандартная 20
 - стандартная 20
- Случайных фаз с обменом метод 151, 154, 155
- Слэтера потенциал 36
- Смешивание конфигураций, *см.* Взаимодействие конфигураций
- Собственная энергия
 - вакансии 101, 183
 - электрона 53, 54
- Состояния одноэлектронные
 - виртуальные 82, 83
 - основные 82, 83
 - открытые 82, 83
- Спектр, *см.* Излучения с., Оже-с., Фотопоглощения с.
- Спектральная функция 102, 157
- Спектроскопический фактор 94, 102, 200
- Спин-дублет 33, 173, 174
- Спин-орбитальное взаимодействие 32, 33, 50, 52
 - в основном состоянии 151
 - в почти и полузаполненных оболочках 33
 - зависимость от Z 33
 - матричные элементы 32, 33
 - одноэлектронное 32, 52
 - постоянная 32
 - «спин—чужая орбита» 50, 52
- Спиновая поляризация
 - оже-электронов 199
 - фотоэлектронов 162, 163
- Средняя энергия
 - конфигурации в нерелятивистском приближении 34
 - подконфигурации в релятивистском приближении 46
 - спектра излучения 181
- Статвес
 - оболочки 17
 - конфигурации 34
- Статистические моменты спектра 108
- Стационарная теория возмущений 78
 - ее применение для
 - амплитуды тормозного излучения 224, 225
 - волновых функций и энергии 79—88
 - двухэлектронной фотоионизации 166, 167
 - оже-спектра 88, 89, 200—202
 - радиационных переходов 89—91
 - собственной энергии вакансии 101, 102, 183
 - спектра излучения 183—185
 - спектра фотопоглощения 152—157
- Столкновения атомов с ионами 127—131
 - квазимолекулярный метод 127, 130
 - метод бинарных столкновений 127, 129, 130
 - метод параметра удара 127—129
 - первое борновское приближение 127—129
 - статистический метод для многократной ионизации 130, 131
- Столкновения атомов с электронами 118—127 *см. также* Бете формула, Борновское приближение, Сильной связи метод и уравнения
 - полуэмпирические формулы для сечений 123, 126
- Страхивание атома 133, 134, 136
- Супер-Костера—Кронига переходы 186
- Сферическая функция 10
 - векторная 57
 - обобщенная 41
 - оператор 27
 - разложение произведений 159
 - сложение 141
 - субматричный элемент 27, 28
- Тормозное излучение 219—227
 - «атомное» (поляризационное) 219,

- 224, 225
 борновское приближение 223
 водородоподобное приближение 222
 полные энергетические потери 219
 электрона в статическом поле атома 219—224
 эффекты экранирования 223
- Угловое распределение
 оже-электронов 197—199
 рассеяния рентгеновских лучей 228—240
 тормозного излучения 227
 фотоэлектронов 158—162
- Фаза рассеяния 40
 Фактор компенсации 107
 Форма спектральных линий 205—211
 аппаратное уширение 209, 210
 доплеровское уширение 208, 209
 оже-спектра 197
 спектра излучения 178, 206—208
 спектра фотовозбуждения 207
 Формфактор атомный 223
 Формы длины и скорости 62, 63, 147, 155
 Фотовозбуждение атома 139, 142, 143
 Фотоионизация атома 140—143, 158—163
 в нерелятивистском приближении 139—145
 в релятивистском приближении 140, 141, 145, 146
 двухэлектронная 155, 156
 дифференциальное сечение 140, 159—163
 коэффициент ветвления 146
 полный эксперимент 162
 с одновременным возбуждением 133, 135, 151, 155
 Фотопоглощение атома
 коэффициент 137
 связь с процессом распада 157
 сечение 138
 Фотопоглощения спектр
 в окрестности автоионизационного уровня 142, 143
 водородоподобная модель 148
 сдвинутый край поглощения 149
 гигантские максимумы 149, 225
 Фотоэлектронный спектр 158
 возбуждение линейно-поляризованными лучами 159
 метод передачи углового момента 160, 161
 параметр анизотропии 159, 160
 спутники 165, 166
 угловое распределение 158—163
 Функция парной корреляции 77, 78
 Хартри—Фока метод 34—40
 неограниченный 67
 неортогональных орбиталей 67
 спин-поляризованный 66, 110
 Хартри—Фока приближение
 для средней энергии и терма 37, 38, 74, 75, 110, 150, 151
 Хартри—Фока уравнения 35
 для свободного электрона 39
 для средней энергии 36, 37
 для терма 36, 38
 для терма в промежуточной связи 38
 численное решение 37
 Хартри—Фока—Паули приближение 50, 53, 99, 168
 Хунда правило 150
- Ширина
 аппаратной функции 210
 спектральной линии 205, 207, 208
 Ширина уровня 116, 205, 206 *см. также* Радиационная ш., Оже-ш.
 естественная 57, 97, 206, 208, 215, 231
 Ширина энергетического спектра 108
- Электромагнитное поле
 взаимодействие с атомом 54—57
 векторный потенциал 55
 граничные условия 55
 Электростатическое взаимодействие электронов *см. также* Обменное взаимодействие, Радиальные интегралы,
 Матричные элементы
 в основном состоянии 151
 зависимость от Z 31
 нерелятивистское приближение 26
 релятивистское приближение 42
- Энергия
 вакансии 100
 ионизации 167
 парной корреляции 77
 средняя конфигурации 34
 средняя подконфигурации 46
- Энергия связи
 корреляционные эффекты 168
 релятивистские эффекты 168
 сдвиг 169
 таблица 242
- Эффективный гамильтониан 69, 81, 87
 Эффективный оператор
 корреляционный приближенный 69
 перехода 89, 90, 153
 релятивистский 48

Система атомных единиц

Физические величины	Атомные единицы (а. е.)	Значения единиц
Основные		
Масса	Масса покоя электрона m	$9,109534 \cdot 10^{-31}$ кг
Длина	Первый боровский радиус a_0	$5,2917706 \cdot 10^{-11}$ м
Заряд	Заряд электрона e (абсолютная величина)	$1,6021892 \cdot 10^{-19}$ Кл
Момент количества движения	$\hbar$	$1,0545887 \cdot 10^{-34}$ Дж·с
Производные		
Время	$ma_0^2/\hbar$	$2,418884 \cdot 10^{-17}$ с
Энергия	$me^4/\hbar^2$	$4,359814 \cdot 10^{-18}$ Дж
Сечение	a_0^2	28,002836 Мб

Соотношения между единицами энергии

Единица	Коэффициент перевода в:			
	а. е.	Ry	эВ	см ⁻¹
а. е.	1	2	27,2116	219474,64
Ry	0,5	1	13,6058	109737,32
эВ	0,036749	0,073498	1	8065,48
см ⁻¹	$4,55633 \cdot 10^{-6}$	$9,11267 \cdot 10^{-6}$	$1,23985 \cdot 10^{-4}$	1

Значение коэффициента B в соотношении между длиной волны λ и энергией перехода ΔE

$$\lambda [\text{нм}] = 0,1 B / \Delta E, \quad \lambda [\text{\AA}] = B / \Delta E$$

Единица энергии	а. е.	Ry	эВ	см ⁻¹
B	$4,55633 \cdot 10^2$	$9,11267 \cdot 10^2$	$1,239854 \cdot 10^4$	$1 \cdot 10^8$

Значения несистемных единиц длины и площади

$$1 \text{ \AA} = 0,1 \text{ нм} = 10^{-10} \text{ м}; \quad 1 \text{ б (барн)} = 10^{-28} \text{ м}^2; \quad 1 \text{ Мб} = 10^{-22} \text{ м}^2$$

Институт физики АН Литовской ССР
Каразия Ромуальдас Йонович

ВВЕДЕНИЕ В ТЕОРИЮ РЕНТГЕНОВСКИХ И ЭЛЕКТРОННЫХ
СПЕКТРОВ СВОБОДНЫХ АТОМОВ

Монография

Lietuvos TSR MA Fizikos institutas
Karazijs Romualdas

LAISVŲJŲ ATOMŲ RENTGENO IR ELEKTRONŲ SPEKTRŲ
TEORIJOS ĮVADAS

Monografija

Редактор И. Миклашевская
Художник А. Гурскас
Художественный редактор Д. Гражене
Технический редактор Н. Марозайте
Корректоры: Н. Семенова, А. Сидарквичене

ИБ № 2776

Сдано в набор 15.01.1987. Подписано в печать 30.07.1987. ЛВ 08196. Формат 60×90^{1/16}.
Бумага типографская № 1. Гарнитура литературная, 10 пунктов. Печать высокая.
Усл. печ. л. 17,25. Усл. кр.-отт. 18. Уч.-изд. л. 18,77. Тираж 1000 экз. Заказ № 177.
Цена 3 руб. Заказное. Издательство «Мокслас». 232050, Вильнюс, ул. Жвайгджю, 23.
Отпечатано в типографии им. К. Пожель. 233000, Каунас ул. Гедимина, 10.