

ИОНИЗАЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ ВО ВНУТРЕННИХ ЭЛЕКТРОННЫХ ОБОЛОЧКАХ ИОНИЗОВАННЫХ АТОМОВ

Г. Щорнак

Объединенный институт ядерных исследований, Дубна
Технический университет, Дрезден

Дан обзор по физике атомной оболочки ионизованных атомов. Рассмотрены эффекты взаимодействия и структурные эффекты в атомной оболочке, связанные с вакансиями в различных подоболочках. Описаны методы расчета параметров атомных структур и волновых функций. Проанализировано изменение энергии характеристического рентгеновского излучения ионов в зависимости от степени их ионизации. Детально описано влияние вакансий во внешних и внутренних оболочках атома на энергию квантов рентгеновского излучения. Обсуждено влияние химической связи на параметры рентгеновского излучения. Рассмотрено изменение вероятностей радиационных и безызлучательных электронных переходов в зависимости от степени ионизации, выяснена роль процессов типа Оже и Костера—Кронига в перестройке атомных оболочек. Оценено влияние безызлучательных электронных переходов на сечения многократной ионизации атомов. Приведены сечения ионизации за счет прямых и косвенных процессов для ионов различных зарядностей.

A review of the atomic physics of ionized atoms has been presented. Interaction and structure effects in atomic shells, correlated to the occurrence of vacancies in several subshells of the atom have been considered. The methods of calculations of atomic states and wave functions have been reviewed. The energy shift of characteristic X-rays is discussed as a function of the ionization stage of the atom. The influence of inner and outer-shell vacancies on the energy of the X-rays is shown in detail. The influence of chemical effects on the parameters of X-rays is also taken into account. Further on, the change of transition probabilities in radiative and non-radiative transitions by changing stage of ionization is discussed; and among them the leading part of Auger and Coster—Kronig transitions by the rearrangement of the atomic states is shown. The influence of non-radiative electronic transitions on ionization cross-sections for multiple ionization is discussed. Using these results, ionization cross-sections for direct and indirect processes for several ionization stages are given.

ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия заметно вырос интерес к процессам и взаимодействиям в атомных оболочках ионизованных атомов. Появилось большое количество печатных работ, в которых теоретически и экспериментально исследованы вопросы физики оболочек ионизованных атомов. Причины постоянно растущего внимания к этой, в прошлом слабо исследуемой области атомной физики заключаются прежде всего в том, что в современной физике изучают земные и внеземные объекты и явления, для которых существенны процессы в ионизованных атомах. Существует ряд установок, функционально связанных с наличием более или менее сильно ионизованных атомов. В связи с практическим осуществлением ускорения тяжелых ионов и возникновением физики тяжелых ионов важное значение приобрело исследование характеристик многократно ионизованных атомов. Эффекты, связанные с ионизационными процессами в атомных оболочках, приобретают важное значение в исследовательских установках и прототипах реакторов управляемого термоядерного синтеза. Потребность в атомных и молекулярных данных, в том числе для многократно ионизованных атомов, отмечена на рабочих совещаниях ИАЕА [1, 2].

Ионизованные состояния атома влияют на многие свойства плазмы будущего реактора термоядерного синтеза. Для моделирования плазмы (потери энергии, перенос частиц, плотность частиц, неустойчивости) особенное значение имеют такие процессы, как возбуждение атомов электронами, ионизация их электронами, процессы перезарядки, рекомбинации, столкновения между электронами и ионами и ионов между собой. Для диагностики плазмы (температура и плотность частиц, примеси, действие плазмы на конструктивные материалы) необходимо знать энергию и интенсивность линий характеристического рентгеновского излучения ионизованных атомов и потенциалы ионизации для электронов всех подоболочек и произвольных степеней ионизации атома. Надежная диагностика термоядерной плазмы имеет особое значение, так как даже доли процента примесей существенно влияют на потери энергии, процессы переноса и устойчивость плазмы [3].

С расширением исследований горячей плазмы в лабораторных условиях растет интерес атомной физики к изучению плазмы в оптическом диапазоне, в области характеристического и непрерывного рентгеновского излучения. Эти компоненты излучения важны с точки зрения энергетических потерь, но, кроме того, они дают ценную возможность диагностики плазмы.

В последние десятилетия развивается спектрометрия рентгеновского излучения внеземного происхождения. Обнаружен ряд дискретных источников рентгеновского излучения наряду с диффузным радиационным фоном. Рентгеновское излучение внеземных источников обладает спектром энергий, сходным со спектром земных лабо-

раторных плазменных источников, и в ряде случаев связано с излучением многозарядных ионов.

Ближайшим к земле рентгеновским источником является Солнце. Протуберанцы Солнца — источники коротковолнового рентгеновского излучения и ускоренных частиц [4]. В спектре рентгеновского излучения, в основном тормозного, связанного с тепловым движением частиц, можно обнаружить K_{α} -линии характеристического рентгеновского излучения (в частности, высокоионизованных атомов с малым и средним атомным числом Z) [5—7]. Открытие характеристического рентгеновского излучения в радиационном спектре Солнца указывает на присутствие в короне высокоэнергетичных частиц, особенно во время редуцированной активности Солнца [8]. Изменения в интенсивности отдельных рентгеновских линий указывают на изменение потока высокоэнергетичных частиц [9].

Для далеко удаленных от нашей солнечной системы космических объектов до сих пор не удалось идентифицировать отдельные линии рентгеновских переходов. Однако Серлемитос и др. [10] в 1973 г. сообщили о возможной идентификации рентгеновских переходов K -серии в рентгеновском спектре сверхновой звезды CasA.

Чтобы оптимально управлять процессами в коллективных ускорителях тяжелых ионов [11], необходимо знать сечения ионизации атомов и ионов для всех ионизационных состояний. Диагностика ионов, находящихся в электронных кольцах таких ускорителей, требует знания энергии и интенсивности рентгеновских переходов, происходящих при образовании вакансий во внутренней атомной оболочке [12]. Безызлучательные процессы дают заметный вклад в образование многозарядных ионов вследствие заполнения первичных вакансий во внутренних атомных оболочках [13—15].

Анализ рентгеновских спектров, возникающих при облучении мишеней ионами, также требует детального знания влияния вакансий во внутренних и внешних оболочках атома.

Физическая информация об ионизационном состоянии, т. е. о конкретном распределении вакансий в атомной оболочке, содержится в энергии переходов характеристического рентгеновского излучения, в энергии эмиттируемых оже-электронов и в интенсивностях соответствующего рентгеновского излучения или в интенсивностях переходов оже-электронов. В зависимости от ионизационного состояния атома меняются энергия связи всех электронных состояний и вероятности возбуждений, ионизации электронов. Основываясь на изменении энергетической структуры атомных оболочек, можно сформулировать энергетические правила отбора, которые запрещают некоторые переходы типов Оже или Костера—Кронига в различных атомах для определенной степени ионизации.

Безызлучательные переходы существенно влияют на многократную ионизацию, т. е. возможность первичных процессов типа Оже или Костера—Кронига определяет вероятность следующих каскадов по вакансиям и, таким образом, процессов многоэлектрон-

ной эмиссии. Сдвиг в балансе между радиационными и безызлучательными процессами при изменении распределения вакансий в атоме характеризуется выходом флюоресценции.

Развитие мощных ЭВМ позволило проводить детальные расчеты атомной структуры. Известны программы, позволяющие решать эту задачу методом самосогласованного поля. Набор таких программ охватывает приближения разной степени сложности: от расчетов на основе локальных потенциалов в нерелятивистском [16] и релятивистском приближении [17—19] до нерелятивистских [20, 21] и релятивистских [22—26] программ с использованием нелокальных потенциалов, с включением оператора Брейта в первом порядке теории возмущений для описания магнитных эффектов и эффектов запаздывания [27, 28].

Чтобы обойти сложности решения задач с нелокальным потенциалом, часто используют усредненный локальный потенциал Слетера [29] в разных модификациях. Известны также программы, в которых учитываются эффекты квантовой электродинамики (собственная энергия электрона, поляризация вакуума), дающие дополнительные поправки к результатам расчетов с самосогласованным полем [30].

Названные выше программы являются основой для построения волновых функций, используя которые можно рассчитать вероятности радиационных [31] и безызлучательных [32] электронных переходов в атомных оболочках и сечения ионизации [14, 15, 33].

Цель данной работы — обсуждение наиболее важных процессов в атомной оболочке, связанных с возникновением вакансий. Описаны методы расчета параметров атомных состояний и построения волновых функций для расчета матричных элементов радиационных и безызлучательных переходов. Найдены зависимости энергии и интенсивности характеристического рентгеновского излучения ионов от ионизационного состояния. Обсуждено изменение вероятности безызлучательных электронных переходов с ростом кратности ионизации, выяснена роль процессов типов Оже и Костера—Кронига при перестройке атомных оболочек. Приведены сечения прямой однократной и многократной ионизации для ионов различных зарядностей.

1. МЕТОДЫ РАСЧЕТА АТОМНОЙ СТРУКТУРЫ

Основная проблема. Опишем здесь наиболее распространенные методы расчета атомной структуры. Чтобы рассчитать энергию электронного перехода в атомных оболочках, необходимо определить полную энергию атома для начального и конечного электронных состояний. Полная энергия E находится с использованием уравнения

$$H\Psi = E\Psi, \quad (1)$$

где H — оператор Гамильтона; Ψ — многочастичная волновая функция, характеризующая рассматриваемое электронное состояние.

Это уравнение обычно называется *волновым уравнением Шредингера в нерелятивистском случае* и *уравнением Дирака в релятивистском случае*. Для атомов, имеющих более чем один электрон, точного решения (1) нет. Приближенные решения уравнения Шредингера, дающие высокую точность в расчетах, найдены для атомов гелия и его изоэлектронной последовательности в [34, 35]. Наиболее распространенный метод приближенного решения задач для многоэлектронных систем — метод самосогласованного поля Хартри—Фока [36—39].

Метод самосогласованного поля. *Общие принципы.* В методе Хартри—Фока потенциал и волновые функции электронов определяются одновременно самосогласованным образом [37—39]. Кулоновский потенциал взаимодействия электронов $\sum_{i \neq j} 1/r_{ij}$ вместе с ядерным

потенциалом определяет суммарный потенциал, для которого вычисляют волновые функции. Трудности метода состоят в том, что, за исключением случая замкнутых оболочек, суммарный потенциал нецентральный. Известно, что разделение волновой функции на угловую и радиальную возможно только для центрального потенциала. При факторизации волновой функции решения уже не являются точными решениями волнового уравнения и для достижения требуемой точности расчета необходимо применять теорию возмущений.

Уравнения Хартри — Фока получаются из вариационного принципа с использованием формулы для полной энергии атома

$$E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle \quad (2)$$

и условия нормировки волновой функции. Усложняющим фактором метода является учет принципа Паули, т. е. антисимметрии волновой функции Ψ относительно всех пар электронов. Интегродифференциальные уравнения, выведенные из вариационного принципа, имеют вид

$$H_i \Psi_i = E \Psi_i + \sum_j C_{ij} \Psi_j,$$

где Ψ_i — волновая функция i -го электрона. Заметим, что обменное взаимодействие (второе слагаемое) значительно усложняет решение уравнения Хартри — Фока.

В нерелятивистских расчетах необходимо решать N связанных уравнений, но при проведении релятивистских расчетов приходится решать $2N$ уравнений, так как каждая волновая функция имеет две компоненты. Несмотря на то что метод Хартри — Фока разработан около 50 лет назад, итерационное решение соответствующих нелинейных интегродифференциальных уравнений в широких масштабах стало возможным лишь в течение последних двух десятков лет благодаря развитию современной вычислительной техники. Детально метод Хартри — Фока изложен в [37, 38].

Для определенной атомной конфигурации волновая функция электронов $\Psi(1, 2, \dots, N)$ аппроксимируется детерминантной волновой функцией, которая является антисимметричным произведением одноэлектронных волновых функций Ψ_α , соответствующих центральному потенциалу:

$$\Psi(1, 2, \dots, N) = (N!)^{-1/2} \begin{vmatrix} \Psi_\alpha(1) & \Psi_\alpha(2) & \dots & \Psi_\alpha(N) \\ \Psi_\beta(1) & \Psi_\beta(2) & \dots & \Psi_\beta(N) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \Psi_\pi(1) & \Psi_\pi(2) & & \Psi_\pi(N) \end{vmatrix}. \quad (3)$$

Пользуясь гамильтонианом, который включает одно- и двухчастичные операторы, полную энергию системы можно выразить следующим образом:

$$E = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} = \sum_{\alpha} I_{\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} (I_{\alpha, \beta} - K_{\alpha, \beta}), \quad (4)$$

где учитывают все орбитали α и β отдельных конфигураций; I_{α} характеризует одноэлектронные вклады, $I_{\alpha, \beta}$ и $K_{\alpha, \beta}$ — двухэлектронные вклады. Одноэлектронные волновые функции можно найти из вариационного принципа так, что полная энергия системы минимальна.

Волновые функции в центральном поле записываются в виде произведения радиальных и угловых одноэлектронных волновых функций:

$$\Psi_{\alpha}(i) = \Psi_{n_i l_i m_i}(r, \vartheta, \varphi) \chi_{s_i}(s) = \frac{1}{r} P_{n_i l_i}(r) Y_{l_i m_i}(\vartheta, \varphi) \chi_{s_i}(s), \quad (5)$$

где $P_{n_i l_i}$ — радиальная волновая функция, которая зависит только от квантовых чисел n_i и l_i ; $Y_{l_i m_i}$ — сферические гармоники; $\chi_{s_i}(s)$ — спиновые функции. Факторизация волновых функций позволяет редуцировать задачу к решению системы нелинейных интегродифференциальных уравнений, так называемых уравнений Хартри — Фока, которые решаются численными или аналитическими методами.

Для атомов с незаполненными оболочками многоэлектронная волновая функция представляется как линейная комбинация детерминантных функций, которые содержат разные неполные наборы одноэлектронных волновых функций для заполненной подоболочки или подоболочек. Структура уравнения Хартри — Фока зависит от конкретного вида оператора Гамильтона и одноэлектронных волновых функций.

Нерелятивистская теория. Независящий от спина нерелятивистский гамильтониан многоэлектронной системы имеет общий вид

$$H^{NR} = -\frac{1}{2} \sum_j \nabla_j^2 - \sum_j \frac{Z}{r_j} + \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}}. \quad (6)$$

Первое слагаемое в (6) — оператор кинетической энергии электронов, второе — оператор потенциальной энергии электронов в поле ядра

с зарядом Z , третье — оператор потенциальной энергии кулоновского взаимодействия между электронными парами. Подставляя (5) и (6) в (4), получаем для полной энергии системы следующее выражение:

$$E = \sum_a q_a I(a) + \sum_{a \leq b} \sum_k A_{abk} F^k(a, b) - \sum_{a < b} \sum_k B_{abk} G^k(a, b), \quad (7)$$

где a и b берутся для всех подоболочек атома. В нерелятивистском случае a и b зависят от квантовых чисел n и l . Подоболочки a и b характеризуются набором квантовых чисел $n_i l_i$ и $n_j l_j$. Величина $I(a)$ описывает одноэлектронный вклад и учитывает кинетическую энергию электрона в подоболочке a и его электростатическое взаимодействие с ядром. Величины $F^k(a, b)$ и $G^k(a, b)$ являются кулоновскими и обменными интегралами в подоболочках a и b . Двухэлектронные интегралы $F^k(n_i l_i, n_j l_j)$ и $G^k(n_i l_i, n_j l_j)$ обычно называются *интегралами Слетера*. Величины q_a , A_{abk} и B_{abk} в (7) — соответствующие численные коэффициенты. Слетер доказал, что выражение (7) справедливо также и для атомов с частично заполненными электронными оболочками. Значения численных коэффициентов для различных термов или LS -мультиплетов приведены в [38]. В работе [38, дополнение 21] приведены таблицы для всевозможных мультиплетов, связанных с определенными конфигурациями электронов, и соответствующие коэффициенты связи между электронами в частично заполненных подоболочках.

Нерелятивистские расчеты по методу Хартри — Фока позволяют определить энергии всех мультиплетов. Для многих проблем (например, для расчета энергий рентгеновских переходов и оже-переходов) достаточно знать усредненную (по LS) энергию конфигурации.

Методика численного решения радиальных уравнений Хартри — Фока разработана Хартри [37]. В настоящее время существует ряд программ для расчетов атомных структур на ЭВМ, например программы Фроесе [40], Фроесе — Фишер [21] и Майерса и О'Брайена [41]. Кроме того, известен аналитический приближенный метод, базирующийся на работах Ротхаана [42, 43], в которых атомные орбитали представлены в виде линейной комбинации базовых функций типа Слетера или Гаусса [44—46]. Трудность аналитических вычислений связана с необходимостью нелинейной оптимизации экспоненциалов для базовых функций.

Молекулярные системы имеют более низкую симметрию по сравнению с атомами или ионами, поэтому факторизация волновой функции по (5) становится невозможной. В связи с этим требуется большое по объему вычислений трехмерное численное интегрирование, и поэтому для большинства молекулярных расчетов используется метод Ротхаана.

Релятивистские поправки к нерелятивистским расчетам по методу Хартри — Фока. С помощью эффективного гамильтониана Брей-

та — Паули введем релятивистские поправки

$$H^{BP} = H^{NR} + H^{RC}.$$

Оператор релятивистской поправки H^{RC} можно трактовать как первый член разложения энергии N -электронной системы по параметру $1/c^2$ ($\equiv \alpha^2$ в атомных единицах массы, α — постоянная тонкой структуры). Поправка к гамильтониану H^{RC} имеет следующий вид [47]:

$$H^{RC} = \sum_{i=1}^N [f_i(so) + f_i(mass) + f_i(d)] + \sum_{i < j} [g_{ij}(so + so') + g_{ij}(ss') + g_{ij}(css') + g_{ij}(d) + g_{ij}(oo')]. \quad (8)$$

Одночастичные операторы, входящие в (8), записываются как

$$f_i(so) = \frac{\alpha^2 Z}{r_i^3} \mathbf{l}_i \mathbf{s}_i \text{ — спин-орбитальное взаимодействие;}$$

$$f_i(mass) = -\frac{1}{4} \alpha^2 \mathbf{p}_i^4 \text{ — релятивистская поправка к массе;}$$

$$f_i(d) = -\frac{1}{4} \alpha^2 Z \nabla_i^2 \left(\frac{1}{r_i} \right) \text{ — поправка Дарвина.}$$

Двухчастичные операторы можно разделить на два типа:

а) операторы тонкой структуры

$$g_{ij}(so + so') = -\alpha^2 \left[\frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}^3} \times \mathbf{p}_i (\mathbf{s}_i + 2\mathbf{s}_j) + \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}^3} \times \mathbf{p}_j (\mathbf{s}_j + 2\mathbf{s}_i) \right] \text{ — спин-орбитальное взаимодействие + взаимодействие спина с орбитальными моментами другой орбиты;}$$

$$g_{ij}(ss') = \frac{2\alpha^2}{r_{ij}^3} \left[\mathbf{s}_i \mathbf{s}_j - \frac{3(\mathbf{s}_i \mathbf{r}_{ij})(\mathbf{s}_j \mathbf{r}_{ij})}{r_{ij}^2} \right] \text{ — взаимодействие спин-спин;}$$

б) операторы, не связанные с тонкой структурой,

$$g_{ij}(css') = -\frac{16\pi}{3} \alpha^2 \mathbf{s}_i \mathbf{s}_j \delta^3(\mathbf{r}_{ij}) \text{ — спин-спиновое контактное взаимодействие;}$$

$$g_{ij}(d) = \frac{1}{2} \alpha^2 \nabla_i^2 \left(\frac{1}{r_{ij}} \right) \text{ — оператор Дарвина;}$$

$$g_{ij}(oo') = -\frac{\alpha^2}{r_{ij}} \left[\mathbf{p}_i \mathbf{p}_j + \frac{\mathbf{r}_{ij} (\mathbf{r}_{ij} \mathbf{p}_j) \mathbf{p}_i}{r_{ij}^2} \right]$$

— орбитальное взаимодействие; \mathbf{r}_{ij} характеризует пространственный вектор относительного положения i -й и j -й частиц; \mathbf{p}_i и \mathbf{s}_i — линейные операторы импульса и спина частицы.

Влияние этих взаимодействий на LS -связанные функции конфигурационных состояний и функции атомных состояний зависит от того, коммутируют ли эти операторы с полными операторами спина \mathbf{S}^2 и \mathbf{S}_Z и с операторами полного момента количества движения.

Одночастичные поправки к энергии в теории возмущений Брейта — Паули растут для водородоподобных атомов как $\alpha^2 Z^4$, а двухчастичные — как $\alpha^2 Z^3$, т. е. эти поправки по сравнению с нереляти-

вистской энергией $[O(Z^2)]$ быстро растут с увеличением Z [48]. Учет операторов тонкой структуры улучшает согласие расчетов с экспериментальными данными для легких атомов и их ионов. С ростом вкладов от членов тонкой структуры, спектр становится чувствительным к расщеплению термов [47], и учет членов, не связанных с тонкой структурой, которые влияют на расщепление термов, полную энергию и потенциалы ионизации, может привести к потере точности вычислений.

Промежуточный тип связи. В нерелятивистских расчетах спин-орбитальное взаимодействие, которое снимает вырождение J -состояний, учитывается поправками к энергиям LS -мультиплетов. Детальное описание метода дано в [49]. Расщепление уровней зависит от коэффициента спин-орбитальной связи K_{SB} , который в приближении центрального поля в атомных единицах имеет вид

$$K_{SB} = \int_0^{\infty} P_{nl}^2(r) \xi(r) dr = \frac{\alpha^2}{2} \int_0^{\infty} P_{nl}^2(r) \left[\frac{1}{r} \frac{\partial V}{\partial r} \right] dr, \quad (9)$$

где $V(r)$ — потенциальная энергия электрона в самосогласованном поле. Методика расчета коэффициентов связи изложена в [50].

В альтернативном подходе коэффициенты K_{SB} определяют по известным энергиям связи E_{nl}^Z отдельных подоболочек:

$$K_{SB} = \frac{2}{2l+1} [E_{nl}^Z({}^2L_{l-1/2}) - E_{nl}^Z({}^2L_{l+1/2})].$$

Техника промежуточного типа связи широко применяется при интерпретации рентгеновских спектров и спектров оже-электронов. Эта модель очень хорошо описывает векторную связь для многих атомов [51].

Релятивистская теория. Аппроксимация Брейта — Паули не годится для атомов с высоким Z , так как для них нарушается применимость теории возмущений. Поэтому желательно использовать такую теорию, в которой расчет одноэлектронных термов проводится без теории возмущений. Этого можно добиться, используя одноэлектронные орбитали, которые получаются в результате решения уравнения Дирака.

Релятивистский вариант уравнения типа Хартри — Фока для многоэлектронной системы впервые сформулировал Свирлес [52, 53]. Многоэлектронная волновая функция Ψ аппроксимируется линейной комбинацией детерминантных функций. Используемые одноэлектронные волновые функции центрального поля представляют собой релятивистские функции, полученные Дираком [54, 55] и Дарвином [56]. Для решения частных задач переформулировка релятивистских уравнений типа Хартри — Фока (уравнения Дирака — Фока) осуществлена Грантом [57] с использованием алгебры тензорных операторов. Детальное описание релятивистской теории дано Грантом [39].

Релятивистский гамильтониан для многоэлектронной системы имеет вид

$$H^R = \sum_{i=1}^N h_D(i) + \sum_{i < j} g(i, j), \quad (10)$$

где

$h_D(i) = -ic\alpha_i \nabla_i + \beta_i c^2 + V(r_i)$ — гамильтониан i -го электрона,

движущегося в кулоновском поле ядра с зарядом Z . Этот гамильтониан учитывает релятивистское изменение массы и спин-орбитальное взаимодействие электронов; α и β — операторы Дирака [39]; $V(r_i)$ — потенциальная энергия взаимодействия i -го электрона с ядром. Для малых и средних Z ядро считается точечным и потенциал $V(r_i) = -Z/r_i$. Для атомов с большими Z ($Z \geq 80$) потенциал $V(r_i)$ описывается более сложной функцией, учитывающей конечный радиус ядра [39].

Функции $g(i, j)$ связаны с энергией взаимодействия электронных пар:

$$g(i, j) = 1/r_{ij} + B(i, j). \quad (11)$$

Первый член в (11) описывает кулоновское взаимодействие электронов. Оператор Брейта [18]

$$B(i, j) = -\alpha_1 \cdot \alpha_2 \cos(E_\omega r_{ij})/r_{ij} + (\alpha_1 \nabla_1) (\alpha_2 \nabla_2) [\cos(E_\omega r_{ij} - 1)/E_\omega^2 r_{ij}] = \\ = -\alpha_1 \alpha_2 / r_{ij} - (1/2r_{ij}) (\alpha_1 \nabla_1) (\alpha_2 \nabla_2) + O(E_\omega^2 r_{ij}),$$

где E_ω — обменная энергия электронов. Оператор Брейта учитывает магнитные эффекты и эффекты запаздывания, которые в нерелятивистском приближении соответствуют орбитальному взаимодействию и спин-спиновому контактному взаимодействию. Обычно вклады от магнитных эффектов и эффектов запаздывания учитываются в первом порядке теории возмущений. При использовании релятивистского гамильтониана (10) одночастичные поправки учитываются в $h_D(i)$, кулоновское взаимодействие электронов — членом $1/r_{ij}$, все остальные поправки охватывает оператор Брейта [48]. На основе релятивистской аппроксимации типа Дирака — Фока разработаны программы для расчетов на ЭВМ, в которых учтено обменное взаимодействие [22—28]. Эффекты запаздывания, магнитные эффекты и корреляционные эффекты не учитываются. Частично их вклады оцениваются по теории возмущений. Релятивистское обобщение уравнения Хартри — Фока — Ротхаана проведено в [58, 59], где получены аналитические приближения для одноэлектронных волновых функций.

Обменный потенциал Слетера. В уравнениях Хартри — Фока обменный потенциал нелокальный, что существенно усложняет их решение. Численные расчеты очень сложны и требуют даже на современных ЭВМ больших затрат машинного времени.

Для упрощения уравнений Хартри — Фока Слетер предложил заменить сложно трактуемые обменные члены средним потенциалом

обмена [29]. Полученные таким образом уравнения называются обычно уравнениями *Хартри — Фока — Слетера*. Решение этих уравнений требует существенно меньших затрат машинного времени. Потенциал обмена Слетера получается усреднением потенциала электронов по всем занятым электронами состояниям с определенными весовыми множителями и домножением на плотность электронов в точке r .

Такой способ дает среднюю плотность обменного потенциала и соответственно для всех состояний единый средний обменный потенциал $V_A(r)$. Параметризация этого потенциала имеет общий вид [26]

$$V_A(r) = -\frac{C}{r} \left(\frac{81}{32\pi^2} r^n \rho(r)^m \right)^{1/3},$$

где $\rho(r)$ описывает радиальную плотность заряда; C , m и n — постоянные величины. В оригинальной работе Слетера [29] выбрано $C = m = n = 1$. Применение волновых функций, рассчитанных с использованием потенциала обмена Слетера, приводит к промежуточным результатам относительно моделей Хартри и Хартри — Фока. Собственные значения энергии отдельных электронных состояний в расчетах по модели Хартри — Фока — Слетера несущественно отличаются от результатов, полученных по методу Хартри — Фока, так как неточность в волновой функции дает погрешность в собственном значении энергии во втором порядке малости [29].

Чтобы получить лучшее совпадение с экспериментальными данными, потенциал Слетера модифицировался. Улучшение совпадения расчетных результатов с экспериментальными дают несколько модифицированных потенциалов [18, 60—64]. Широкое распространение нашла аппроксимация Кон — Шам — Гаспара с $C = 2/3$, $m = n = 1$ [60, 63].

Основой X_α -метода [64, 65] является введение параметра α в обменный потенциал Слетера

$$V_{X_\alpha}(r) = \alpha V_A(r)$$

так, чтобы собственные значения энергии, рассчитанные в модели Хартри — Фока с использованием истинного обменного потенциала и в модели с обменным потенциалом Слетера, совпадали. Выбор параметра α , в частности, обсужден Гопинатаном и др. [66]. Естественно, нельзя ожидать, что модифицированные таким образом уравнения Хартри — Фока дадут волновые функции, удовлетворяющие первоначальным уравнениям. Однако относительная простота решения уравнений с обменным потенциалом Слетера оправдывает его применение во многих случаях [18, 26, 67—71].

В модели Хартри — Фока кулоновский потенциал взаимодействия электронов частично компенсируется обменным потенциалом в отличие от модели Хартри — Фока — Слетера, где на больших расстояниях от ядра потенциал взаимодействия отличается от реального. Чтобы исправить этот дефект в потенциале атома, Латтер [72] пред-

ложил способ коррекции, при котором потенциал имеет вид

$$V(r) = V_0(r) \text{ для } r < r_0;$$

$$V(r) = -2(Z - I + 1)/r \text{ для } r \geq r_0.$$

Расстояние r_0 определяется из условия

$$V_0(r_0) = -2(Z - I + 1)/r_0,$$

где I обозначает число вакансий в атоме; $V_0(r)$ представляет собой сумму потенциала ядра, кулоновского потенциала электронов и обменного потенциала.

В нерелятивистском подходе в 60-х годах для расчетов атомной структуры на ЭВМ в основном использовали программу, разработанную Херманом и Скиллманом [16]. Они же использовали волновые функции нерелятивистской программы в модели Хартри — Фока — Слетера, чтобы оценить в первом порядке теории возмущений вклады релятивистских поправок и спин-орбитального взаимодействия. Релятивистские расчеты по методу Дирака — Фока — Слетера проведены Розеном и Линдгреном [18], Либерманом и др. [17, 67] и Лю и др. [19]. Рассчитанные таким образом энергии и одноэлектронные волновые функции использованы во многих работах для определения энергии переходов сателлитных рентгеновских линий и оже-электронов и для расчетов матричных элементов переходов электронов при радиационных и безызлучательных процессах. Хуанг и др. [73] рассчитали на основе волновых функций Дирака — Фока — Слетера энергии связи электронов для нейтральных атомов с включением магнитных эффектов и эффектов запаздывания, а также квантово-электродинамических поправок (поляризация вакуума, собственная энергия электрона).

Метод Хартри. Для полноты изложения кратко характеризуем исходную точку всех самосогласованных расчетов. Метод Хартри представляет собой упрощенную форму радиальных уравнений Хартри — Фока, если в них полностью пренебречь обменным взаимодействием. Многоэлектронная волновая функция $\Psi(1, 2, \dots, N)$ (см. выше) заменяется на простое произведение одноэлектронных волновых функций

$$\Psi(1, 2, \dots, N) = \Psi_\alpha(1) \Psi_\beta(2) \dots \Psi_\pi(N).$$

Эту простую процедуру применяли раньше в широких масштабах до момента, когда стали доступными мощные ЭВМ, позволившие преодолеть барьер больших затрат машинного времени, связанных с решением уравнения Хартри — Фока [37, 74, 75]. В настоящее время подобные расчеты не ведутся, как правило, потому, что их результаты в большинстве случаев значительно сильнее отклоняются от экспериментальных, чем результаты расчетов по методу Хартри — Фока или Хартри — Фока — Слетера.

Сравнение методов расчета атомной структуры. К настоящему времени проведено много расчетов атомной структуры на основе различных приближений. Из-за большого количества таких расчетов

невозможно обсудить результаты каждой работы в отдельности. Несмотря на это, в литературе можно проследить некоторые общие закономерности, характерные для моделей, о которых шла речь выше.

Как два основных направления в расчетах атомной структуры существуют релятивистские и нерелятивистские методы. В первоначальных нерелятивистских расчетах полная энергия системы минимизируется для гамильтониана, связанного с уравнением Шредингера. Корреляционные эффекты влияют на результаты расчетов даже при низких Z , и их рекомендуется всегда учитывать. Релятивизм в первом порядке теории возмущений учитывается добавлением соответствующих членов в эффективный гамильтониан Брейта — Паули с использованием нерелятивистских волновых функций. Улучшенное описание самых важных релятивистских эффектов, связанных с движением электронов, достигается применением одноэлектронного гамильтониана Дирака и развитием теории, аналогичной нерелятивистской. Взаимодействие электронных пар учитывается, так же как и в нерелятивистской теории, кулоновским полем. Эффекты запаздывания, более высокие квантово-электродинамические поправки и эффекты корреляции электронов принимаются во внимание в зависимости от конкретной задачи.

В табл. 1 показаны экспериментальные значения энергии уровней, которые сравниваются с расчетными значениями энергии, полученными различным образом. Расчеты без учета релятивистских эффектов, как правило, больше отклоняются от экспериментальных данных, чем релятивистские. В релятивистских расчетах на электроны внешних оболочек релятивистские эффекты влияют косвенно в связи с ростом энергии связи электронов с малым моментом количества движения [67, 78]. В релятивистской теории электронные орбитали с малыми моментами приближаются к ядру и эффективнее экранируют электроны с более высокими моментами. Это ведет к уменьшению энергии связи электронов, если эффекты обмена не оказывают обратного влияния. Очень хорошее совпадение расчетных и экспериментальных значений энергии связи электронов получено Хуангом и др. [73] в адиабатическом приближении по методу Дирака — Фока — Слетера с учетом магнитных эффектов, эффектов запаздывания и квантово-электродинамических поправок.

Представление об отдельных вкладах в полную энергию (а. е.) дадим на примере энергии связи электрона в K -оболочке ртути ($Z = 80$) [39]:

Электростатическое взаимодействие	3070,825
Магнитное взаимодействие	12,045
Квантово-электродинамическая поправка к собственной энергии	7,325
Поляризация вакуума	1,645
Эффекты запаздывания	0,885
Корреляционное взаимодействие	0,040

3092,765

Таблица 1. Сравнение экспериментальных значений энергии уровней электронов с расчетными. Все энергии даны в атомных единицах (1 а.е.э. = 27,2116 эВ)

Орбиталь	Херманн и Скिल्ман		Фрага и др.	Россен и Линдгрэн		Хуанги и др.		Либберман и др.	Декло	Эксперимент
	А	Б		А	Б	А	Б			
Аргон										
Z = 18										
1s 1/2	116,268	116,926	118,610	119,070	117,928	117,918	117,795	116,776	119,427	117,703 ± 0,011
2p 3/2		9,123		9,519	9,118	9,110	9,106	9,080	9,547	9,011 ± 0,011
3s 1/2	1,053	1,069	1,280	1,283	1,225	1,226	1,220	1,063	1,287	0,930 ± 0,015
3p 3/2	0,533	0,535	0,590	0,584	0,537	0,536	0,536	0,530	0,588	0,456 ± 0,011
Криптон										
Z = 36										
1s 1/2	515,320	526,125	520,150	529,650	527,680	527,670	526,460	526,539	529,690	526,452 ± 0,029
2s 1/2	67,628	70,477	69,900	72,010	71,050	71,050	70,950	70,523	72,080	70,595 ± 0,022
2p 3/2	61,624	62,082	63,000	62,820	61,770	61,770	61,770	61,530	62,880	61,551 ± 0,018
3p 3/2	7,624	7,742	8,330	8,295	7,974	7,974	7,968	7,616	8,313	7,857 ± 0,040
3d 5/2	3,549	3,571	3,830	3,711	3,380	3,382	3,383	3,057	3,727	3,234 ± 0,029
4s 1/2	0,973	1,036	1,150	1,197	1,136	1,132	1,132	0,983	1,188	0,882 ± 0,029
Уран										
Z = 92										
1s 1/2	3704,600	4243,150	3717,550	4286,060	—	4275,290	4248,110	4272,646	4279,230	4248,412 ± 0,059
2p 3/2	624,770	649,620	629,800	635,550	—	633,170	631,020	631,364	635,570	630,845 ± 0,011
3s 1/2	163,318	200,138	167,430	206,890	—	205,210	204,910	203,155	204,395	203,884 ± 0,015
3d 5/2	134,404	137,458	136,960	132,420	—	130,980	130,760	130,601	132,420	130,521 ± 0,011
4d 5/2	28,154	29,260	30,040	28,140	—	27,500	27,480	26,983	28,130	27,110 ± 0,011
4f 7/2	15,977	16,278	17,190	14,790	—	14,140	14,150	14,323	14,790	14,000 ± 0,033
5s 1/2	9,245	11,955	10,840	12,620	—	12,270	12,260	11,792	12,600	11,896 ± 0,040
5d 5/2	4,219	4,463	5,230	4,005	—	3,751	3,751	3,802	4,042	3,539 ± 0,051
6s 1/2	1,482	2,018	2,450	2,161	—	2,027	2,026	1,915	2,138	2,598 ± 0,044
6d 3/2	0,225	0,275	—	0,206	—	0,182	0,182	0,169	0,193	—

Примечание. Херманн и Скिल्ман [16]: А — собственные значения энергий (СЭ) по методу Хартри-Фока-Слетера (ХФС) с замороженными орбитальми (ЗО), Б — А + релятивистские поправки (одночастичные члены); Фрага и др. [20]: СЭ по методу ХФС с ЗО, Россен и Линдгрэн [18]: А — СЭ по методу Дирака-Фока-Слетера (ДФС) с ЗО, Б — энергии связи по методу ДФС в адиабатическом приближении (АП); Хуанг и др. [73]: А — СЭ по методу ДФС в АП; Б — СЭ по методу ДФС в АП с учетом оператора Брейта и квантово-электродинамических поправок; Либберман и др. [17]: СЭ по методу ДФС с ЗО; Декло [76]: СЭ по методу ДФС с ЗО; экспериментальные значения [77].

В расчетах структуры атомных оболочек тяжелых элементов особое значение приобретает конечный размер ядра. Поправка, связанная с конечным объемом ядра, растет с увеличением Z . Эта поправка составляет меньше 0,1% для $Z = 80$, около 1% при $Z = 114$ и около 4% (около 10 кэВ) для K -оболочки элемента $Z = 126$ [79]. Вероятность того, что электрон K -оболочки находится внутри ядра, составляет 0,0014% при $Z = 79$, а для $Z = 92$ уже 0,0058% [39].

Для многих задач не требуется расчета абсолютных значений параметров атомной структуры, необходимы лишь их относительные изменения. Такие задачи можно решать с использованием укороченных программ, пренебрегая определенными типами взаимодействий, или учитывать их только в усредненном виде (см. потенциал Слетера) [80]. Это имеет особое значение, так как релятивистские вычислительные программы типа Дирака — Фока на ЭВМ типа ЕС-1060 состоят примерно из 4500 [37] (для мультikonфигурационных программ свыше 10 000 [28]) карт и требуют машинной памяти примерно 350 кбайт для расчета 40 орбиталей с интегрированием по 250 точкам. Чтобы провести расчеты для очень высоких Z , необходимо повысить число точек интегрирования для каждой орбитали до 400, требуемая машинная память растет до 500 кбайт. Характерные времена расчета одной конфигурации составляют от нескольких до десятков минут. Программы с ограниченным числом взаимодействий требуют, как правило, гораздо меньших затрат машинного времени и памяти.

2. ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКОЕ РЕНТГЕНОВСКОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ

Расчет энергии рентгеновских переходов. Среди радиационных переходов в атомных оболочках важнейшим является характеристическое рентгеновское излучение. Оно возникает, когда во внутренних электронных оболочках атома вследствие ионизации образуется вакансия. Вакансия заполняется электроном из внешних оболочек. Электроны внешних оболочек атома имеют меньшую энергию связи, чем электроны внутренних оболочек, разность энергий связи при электронном переходе равна энергии рентгеновского кванта. Дискретный характер энергий электронных уровней приводит к дискретным рентгеновским переходам. Образующиеся таким образом рентгеновские линии в нейтральном атоме называют *диаграммными*, соответствующие линии в многократно ионизованном атоме — *недиаграммными*. Систематика диаграммных линий дана в [81].

Связанную с процессами снятия возбуждения энергию переходов в атомах или ионах можно рассчитать, зная полные энергии начального и конечного состояния электронов:

$$E^Z_{\text{(переход)}} = E^Z_{\text{полн (начальное состоянии)}} - E^Z_{\text{полн (конечное состоянии)}}$$

Энергия рентгеновского перехода в атоме с атомным номером Z с подоболочки (n, l, j) на подоболочку (n', l', j') равна разности

энергий связи $\epsilon_B^Z(n, l, j)$ и $\epsilon_B^Z(n', l', j')$ подоболочек:

$$E^Z((n, l, j) \rightarrow (n', l', j')) = \epsilon_B^Z(n', l', j') - \epsilon_B^Z(n, l, j).$$

Энергия связи $\epsilon_B^Z(n, l, j)$ электрона в подоболочке (nlj) рассчитывается как разность между полными энергиями соответствующих начального и конечного состояний атома. Начальное состояние содержит рассматриваемый электрон, в конечном состоянии этот электрон удален:

$$\epsilon_B^Z(n, l, j) = E_{\text{полн}}^Z \begin{matrix} \text{(исходная} \\ \text{конфигурация)} \end{matrix} - E_{\text{полн}}^Z \begin{matrix} \text{(конечная} \\ \text{конфигурация)} \end{matrix}. \quad (12)$$

При расчетах по методу самосогласованного поля точную энергию перехода E^Z (переход) можно представить в виде суммы нескольких отдельных вкладов:

$$E^Z \begin{matrix} \text{(переход)} \end{matrix} = E_{\text{ХФС}}^{NR} \begin{matrix} \text{(переход)} \end{matrix} + E_A \begin{matrix} \text{(переход)} \end{matrix} + E_{\text{rel}} \begin{matrix} \text{(переход)} \end{matrix} + E_{\text{cor}} \begin{matrix} \text{(переход)} \end{matrix} + E_{\text{QED}} \begin{matrix} \text{(переход)} \end{matrix}, \quad (13)$$

где $E_{\text{ХФС}}^{NR}$ (переход) — разность полных энергий в нерелятивистском расчете по методу Хартри — Фока — Слетера; E_A (переход) — разность обменных энергий; E_{rel} (переход) — разность релятивистских вкладов в энергию; E_{cor} (переход) — разность энергии корреляции; E_{QED} (переход) — разность вкладов квантово-электродинамических поправок. Выбор метода расчета определяет, какие члены из (13) учитываются. В самосогласованных расчетах по методу Дирака — Фока пренебрегают вкладами от E_{cor} и E_{QED} , в расчетах по методу Хартри — Фока — вкладами от E_{rel} , E_{cor} и E_{QED} , в методе Хартри — Фока — Слетера не учитывают E_A , E_{cor} , E_{rel} и E_{QED} . Для учета E_{cor} используют мультиконфигурационные программы [21, 27, 28], а для учета E_{QED} — дополнительные программы, по которым с использованием волновых функций из названных программ рассчитывают соответствующие поправки [30].

Во многих случаях, особенно при рассмотрении внешних оболочек, расчеты по методу Хартри — Фока дают результаты, лучше согласующиеся с экспериментом, чем расчеты по методу Дирака — Фока. Метод Хартри — Фока дает хорошую точность вычислений энергетических сдвигов рентгеновских линий относительно диаграммных в присутствии дополнительных вакансий [82]. Для успешного применения укороченных способов описания требуется, чтобы разность пренебрегаемых вкладов в энергию перехода была мала.

Энергию связи электронов определяют двумя способами с учетом времени релаксации электронных состояний. Если переходный или ионизационный процесс происходит так быстро, что другие электроны системы не успевают проследить за изменением электронной конфигурации, то для описания начального и конечного состояний элект-

тронов используют один набор радиальных волновых функций. Коопманс [83] показал, что в такой модели, называемой *моделью замороженных орбиталей*, энергия связи электрона в орбитали (n, l, j)

$$E_B^Z(n, l, j) = -\varepsilon_{nlj} \quad (\text{теорема Коопманса}), \quad (14)$$

где ε_{nlj} — одноэлектронное собственное значение энергии, которое получается из решения уравнений Хартри — Фока для исходного атома. Заметим, что теорема Коопманса неприменима в мультиконфигурационных расчетах и расчетах с использованием обменного потенциала Слетера. Однако общепринято сравнивать собственные значения, получаемые в таких расчетах, с экспериментально измеренными энергиями уровней [39]. Для учета релаксационных эффектов выражение (14) заменяют следующим:

$$E_B^Z(nlj) = -\varepsilon_{nlj} - \delta\varepsilon_{nlj},$$

где $\delta\varepsilon_{nlj}$ описывает поправку, связанную с вкладом обменного взаимодействия электронов.

Альтернативным к методу замороженных орбиталей является *адиабатическое приближение*. В нем предполагается, что электроны успевают перераспределиться в процессе ионизации. Энергия перехода рассчитывается как разность полных энергий соответствующих состояний атома и иона, т. е. для описания начального и конечного состояний применяют различные радиальные волновые функции. Энергия истинного основного состояния иона ниже, чем в приближении замороженных орбиталей, где не проводится минимизация полной энергии системы. Применение адиабатического приближения усложняется двумя факторами, которые надо учитывать: 1) энергия переходов представляет собой малую разность двух больших величин, поэтому погрешность расчетов растет; 2) для n энергий связи требуется $(n + 1)$ отдельных расчетов.

Систематическое сравнение экспериментальных значений энергий переходов и рассчитанных по обоим приближениям показывает, что адиабатическое приближение дает лучшее совпадение результатов для внутренних оболочек, но ухудшает результаты для оптических оболочек [18, 39].

В настоящее время в расчетах атомной структуры нет причин, которые оправдывали бы исключительное применение того или иного метода. Точность расчета энергий рентгеновских переходов зависит от точности расчета соответствующих энергий связи электронов. Для легких элементов стандартные программы с использованием методов Хартри — Фока или Дирака — Фока дают адиабатические энергии, которые отклоняются всего лишь на несколько электрон-вольт от экспериментальных значений. Для тяжелых элементов при расчете энергии связи электронов внутренних оболочек требуются более точные методы, включающие электромагнитные поправки, эффекты корреляции и квантовой электродинамики.

Энергии связи для K -оболочки элементов с $70 \leq Z \leq 90$ вычисляются с точностью, лучшей чем 10^{-4} [84]. Экспериментальные значения энергии рентгеновских переходов с участием валентных электронов чувствительны к химическим условиям. Расхождения расчетных и экспериментальных значений объясняются также тем, что расчеты, как правило, проводятся для изолированных атомов или ионов.

Сателлиты рентгеновских линий. *Общие замечания.* Дополнительные вакансии в атомной оболочке образуются при фотоионизации, столкновениях атомов с электронами, протонами или тяжелыми ионами или вследствие внутренних ядерных превращений. Линии характеристического рентгеновского излучения и эмиссионные оже-линии, возникающие при заполнении внутренних вакансий в многократно ионизованном атоме, отличаются по энергии от соответствующих диаграммных линий. Характерно, что с ростом степени ионизации в оболочке, содержащей внутреннюю вакансию, энергия рентгеновского перехода растет, а энергия оже-переходов падает [85—87]. Исключение из этого общего правила обнаруживается только для межоболочечных рентгеновских переходов [88]. Такая же физическая картина наблюдается и для гиперсателлитов, у которых вместо одной вакансии в начальном состоянии многократно ионизованной конфигурации имеются две первичные вакансии в одной оболочке.

Сдвиг по энергии сателлитных линий гораздо слабее, когда вместо внутренних вакансий присутствуют внешние. Этот эффект для атома хлора демонстрируется табл. 2.

Таблица 2. Влияние внешних и внутренних вакансий на сдвиг энергии рентгеновского K_{α} -излучения хлора. Для внутренних вакансий ($1s^2 2s^2 2p^{6-n} 3s^2 3p^5$) даны экспериментальные значения [89], для внешних ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^{5-n}$) — результаты расчетов по методу Дирака — Фока — Слетера

Конфигурация n	ΔE , эВ	
	$(1s^2 2s^2 2p^{6-n} 3s^2 3p^5)$	$(1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^{5-n})$
1	$18,3 \pm 1,4$	0,402
2	$36,9 \pm 1,8$	1,104
3	$56,6 \pm 2,2$	2,120
4	$77,2 \pm 2,0$	3,520
5	$98,4 \pm 2,8$	5,308

Для большей ясности дадим еще раз объяснение отличия диаграммных рентгеновских и оже-линий от сателлитных:

1. Диаграммная рентгеновская линия или оже-линия возникают вследствие перехода, при котором начальное состояние соответствует однократно ионизованному атому, т. е. удален один электрон, все остальные находятся на своих орбиталях. Конечное состояние для

рентгеновского перехода соответствует снова однократно ионизованному атому, для оже-перехода — двукратно ионизованному атому.

2. Все другие конфигурации вакансий образуют сателлитные линии.

Влияние внешних вакансий на энергии рентгеновских переходов. Применимость расчетов атомной структуры. Внешние вакансии играют особенно важную роль в поведении горячей плазмы [2] и сгустков заряженных частиц [12]. Существование внешних вакансий влияет на характеристики структурных процессов и силы взаимодействий, в частности на взаимодействие ядро — атомная оболочка.

До сих пор почти нет работ по экспериментальным исследованиям энергетических сдвигов отдельных линий характеристического рентгеновского излучения тяжелых ионов. Это связано с ограниченным количеством подходящих источников тяжелых ионов и с высокими требованиями к экспериментальной технике и методике. Возможно лишь рассчитать сдвиги линий характеристического рентгеновского излучения с помощью методов, описанных в разд. 2.

Из-за отсутствия экспериментальных результатов возникает вопрос, какие из описанных в разд. 2 способов расчета наилучшим образом описывают физическую ситуацию. В расчетах энергий рентгеновских переходов в первую очередь интересны не абсолютные их значения для различных степеней ионизации атома, а относительные сдвиги.

Сравнение сдвигов энергии K_{α_1} -линии ионов свинца относительно энергии диаграммной линии дано в табл. 3.

При сравнении результатов в табл. 3 можно исходить из того, что наилучшее совпадение с физической действительностью достигается в адиабатических расчетах по методу Дирака — Фока [ДФ(a)], с использованием программы Деклоа [27]. Из табл. 3 видно, что при удалении электронов из внешних оболочек (6s, 6p) расчеты переходного состояния по методу Дирака — Фока — Слетера [ДФС (ис 1,2)] удовлетворительно совпадают с адиабатическими расчетами по методу Дирака — Фока [ДФ(a)]. При удалении все более внутренних электронов ($n \leq 5$) согласие между расчетами по методу Дирака — Фока — Слетера с использованием потенциала обмена свободных электронов (ХФС) и расчетами по методу Дирака — Фока [ДФ(a)] улучшается. При низких степенях ионизации правильно отражается характер изменения сдвигов. Все остальные методы расчета при высоких степенях ионизации дают слишком заниженные значения сдвигов энергии рентгеновских переходов.

Расчетные сдвиги энергии рентгеновского K_{α_1} -перехода для ионов свинца даны на рис. 1. Значения сдвигов K_{α_1} -линии для основных состояний ионов свинца, найденные по методу Дирака — Фока — Слетера с использованием потенциала обмена свободных электронов [90, 91] для замороженных орбиталей, сравниваются со сдвигами K_{α_1} -линии, полученными в адиабатических расчетах по методам

Таблица 3. Сравнение сдвигов энергии K_{α_1} -линии (эВ) ионов свинца относительно диаграммной линии, полученных различными способами (I — число внешних вакансий)

I	ДФ (а)	ДФ (э)	ДФС (э)	ХФС	ДФС (а)	ДФС (пс 1)	ДФС (пс 2)	ДФС(К-1)
1	0,082	0,015	0,059	0,053	-0,082	0,078	0,078	0,090
2	0,191	0,094	0,151	0,144	0,000	0,194	0,191	0,213
4	0,517	0,312	0,451	0,397	0,585	0,535	0,522	0,541
10	0,245	0,135	0,093	0,010	0,013	-0,054	-0,052	0,041
12	0,109	0,165	0,157	0,150	-0,082	-0,141	-0,133	0,022
14	-0,271	-0,040	-0,182	0,136	-0,205	-0,204	-0,189	0,048
22	12,318	10,676	11,240	11,386	11,498	11,578	11,384	11,671
54	80,102	73,774	71,810	74,830	72,598	72,514	71,376	72,746
60	128,201	123,459	102,232	115,098	98,378	98,364	97,119	104,914
64	158,165	154,989	138,033	161,989	129,718	129,750	128,459	142,370
68	290,770	280,452	256,909	287,015	248,768	248,835	246,307	261,444
70	387,023	363,856	343,641	375,759	336,718	336,878	332,891	346,969

Примечание:

ДФ (а) — адиабатические расчеты по методу Дирака-Фока с учетом магнитных эффектов и эффектов запаздывания.

ДФ (э) — расчеты по методу Дирака-Фока с учетом магнитных эффектов и эффектов запаздывания для замороженных орбиталей.

ДФС (э) — расчеты по методу Дирака-Фока-Слетера (потенциал обмена с $C = m = n = 1$) с видоизмененным Кулоновским потенциалом по Латтеру (см. разд. 2) для замороженных орбиталей.

ХФС — расчеты по методу Хартри-Фока-Слетера с использованием обменного потенциала свободных электронов [90, 91].

ДФС (а) — адиабатические расчеты по методу Дирака-Фока-Слетера.

ДФС (пс 1) — расчеты переходного состояния по методу Дирака-Фока-Слетера. В этих расчетах приближенно учитывают релаксацию первичной вакансии. Принимают, что начальное и конечное состояния рентгеновского перехода определяют как разность собственных значений энергии для начального и конечного состояний. Для расчета собственных значений энергии применим модифицированный потенциал Коуа-Шама [91].

ДФС (пс 2) — расчеты переходного состояния по методу Дирака-Фока-Слетера. Энергию рентгеновских переходов определяют как разности соответствующих энергий связи электронов. Эти энергии рассчитывают как разности полных энергий рассматриваемого иона и иона, имеющего в рассматриваемой оболочке на один электрон меньше. Во всех расчетах были использованы волновые функции исходного иона.

ДФС(К-1) — расчеты по методу Дирака-Фока-Слетера с замороженными орбиталями. Кроме определенного числа внешних вакансий в расчете учитывали дополнительную вакансию в К-оболочке.

Дирака — Фока и Дирака — Фока — Слетера. Как следует из табл. 3 и рис. 1, все способы расчета дают с точностью до модельных отклонений сходное поведение сдвигов энергии рентгеновских переходов с ростом числа вакансий во внешних оболочках. Такое же поведение сдвигов энергии рентгеновских линий для свинца выявили Арндт и др. [80] в адиабатических расчетах по методу Дирака — Фока и расчетах с различными локальными потенциалами. Гилл и Вейтман [93] также указывают, что выбор конкретного способа расчета в рамках приближений центрального поля не ведет к суще-

ственно отклоняющимся друг от друга результатам при анализе зависимости внутренних свойств атомной оболочки от кратности ионизации атома. Гораздо важнее в различных расчетах учитывать одни и те же поправки к гамильтониану, описывающему конкретную систему. Рассчитанные в [93] двумя различными методами в приближении центрального поля энергии связи электронов для цинка,

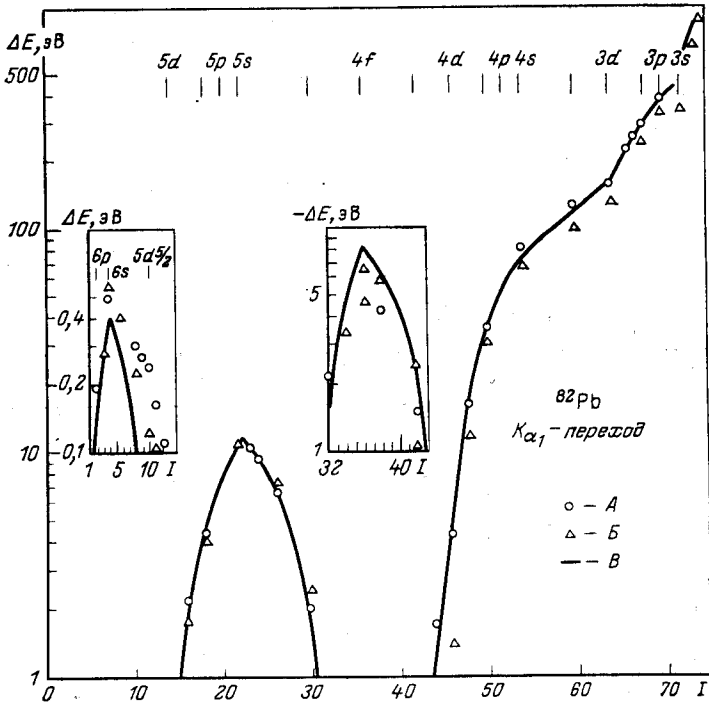


Рис. 1. Сдвиги энергии $K\alpha_1$ -перехода ионов Pb, получаемые из адиабатических расчетов по методам Дирака — Фока и Дирака — Фока — Слетера и по методу Дирака — Фока — Слетера с замороженными орбитальными:

A — адиабатические расчеты по методу Дирака—Фока; B — адиабатические расчеты по методу Дирака—Фока—Слетера; B — расчеты с замороженными орбитальными по методу Дирака—Фока—Слетера. I — число внешних вакансий

кадмия и ртути находятся в хорошем согласии, хотя энергии определены с помощью двух существенно отличающихся программ. Энергии связи электронов определены в адиабатических приближениях по методу Дирака — Фока [27] и по методу Дирака — Фока — Слетера [73].

Отличное согласие обоих методов, учитывающих обменное взаимодействие между электронами различными способами, показывает, что оба способа дают хорошее приближенное решение проблемы.

Кроме того, хорошее совпадение энергии связи электронов, рассчитанных в адиабатическом приближении, указывает на то, что оба метода одинаково пригодны для расчета ионизованных состояний атома, так как в адиабатический расчет энергий связи электронов входит полная энергия однократно ионизованного атома. Из приведенных результатов можно заключить, что метод Дирака — Фока — Слетера позволяет довольно точно рассчитывать атомную структуру высокоионизованных атомов. Использование локального потенциала обмена вместо нелокального не меняет качественных и только несущественно меняет количественные результаты.

Как уже говорилось выше, о влиянии внешних вакансий на свойства атомных оболочек известно немного. Сравним экспериментальные значения энергетических сдвигов спутников с расчетными данными, используя известный спектр рентгеновских K -спутников

Таблица 4. Влияние внешних вакансий на энергии рентгеновских K_{α} -переходов ионов неона конфигураций $1s^1 2s^n 2p^m$

Конфигурация n m	Спутник	$E_{\text{экс}}$, эВ	$\Delta E_{\text{экс}}$, эВ	$E_{\text{ХФ}}$, эВ	$E_{\text{ДФС}}$, эВ
2 6	KL^0	848 ± 2	—	—	—
2 5 1 6	KL^{-1}	855 ± 2	7 ± 4	6,1	5,8
2 4 1 5 0 6	KL^{-2}	863 ± 2	15 ± 4	14,5	13,4
2 3 1 4 0 5	KL^{-3}	873 ± 2	25 ± 4	25,4	22,6
2 2 1 3 0 4	KL^{-4}	882 ± 2	34 ± 4	31,7	34,3
2 1 1 2 0 3	KL^{-5}	895 ± 2	47 ± 4	45,3	45,9
1 1 0 2	KL^{-6}	907 ± 2	59 ± 4	56,1	57,1

Примечание. $E_{\text{экс}}$ — экспериментальные значения [94]; $\Delta E_{\text{экс}}$ — экспериментальные сдвиги энергии спутников; $E_{\text{ХФ}}$ — расчеты по методу Дирака — Фока — Слетера с использованием потенциала обмена свободных электронов без дополнительной вакансии в K -оболочке; $E_{\text{ДФС}}$ — расчеты по методу Дирака — Фока — Слетера с потенциалом обмена Слетера.

неона. Атомная структура неона ($1s^2 2s^2 2p^6$) удобна для исследования влияния внешних вакансий. Физическая картина в этом случае довольно простая. При более высоких атомных числах $Z > 10$ экспериментальная картина усложняется из-за того, что, как правило, не наблюдаются чистые конфигурации с внешними или внутренними вакансиями. Кроме того, неон подходит для исследования влияния внешних вакансий потому, что для него невозможны безызлучательные переходы из вышерасположенных главных оболочек или внутри определенной главной оболочки. Таким образом, получаемая экспериментальная информация допускает однозначную физическую интерпретацию.

Сравнение экспериментальных сдвигов сателлитов K_α -линии неона с расчетными приведено в табл. 4. В пределах погрешностей эксперимента расчетные данные обнаруживают хорошее согласие с экспериментальными. При переходе к более тяжелым ионам ситуация теряет определенность, так как в ходе эксперимента уже неизвестно, имеются ли только внешние или только внутренние вакансии. Кроме того, с ростом Z уменьшается удельный сдвиг энергий рентгеновских переходов при удалении одного электрона внешних оболочек в результате того, что с ростом числа электронов в атоме увеличивается экранирование поля ядра для внешних электронов внутренними электронами.

Сателлиты и атомная структура. Структура атомной оболочки определяет возможность появления определенных рентгеновских сателлитов, связанных с дефектными конфигурациями во внешних оболочках атома. В зависимости от конкретной структуры атомной оболочки с увеличением Z растет число рентгеновских переходов. Однако некоторые переходы возможны только при определенных степенях ионизации и для выделенных конфигураций вакансий. Максимальную степень ионизации, при которой еще наблюдается некоторый рентгеновский переход, можно представить как функцию атомного номера Z в виде

$$I_{\text{макс}}(Z) = Z - K(Z),$$

где $K(Z)$ — постоянная для рассматриваемого типа перехода.

При выбивании электронов из атомной оболочки образуются различные конфигурации вакансий. В дальнейшем рассмотрим только такие процессы, в которых положительный ион переходит в свое основное состояние, соответствующее минимуму полной энергии многоэлектронной системы. Конфигурации основных состояний ионов, рассчитанные на основе принципа минимизации энергии, отличаются от конфигураций электронов нейтральных атомов с тем же числом электронов. Локализация вакансии в основном состоянии иона начинается с $7s$ - и $6d$ -орбиталей [95] и перемещается в последовательности $5f$, $6p$, $6s$, $5d$, $4f$, $5p$, $5s$, $4d$, $4p$, $4s$, $3d$, $3p$, $3s$, $2p$, $2s$ и $1s$.

Нерегулярное поведение заполнения орбиталей в основном состоянии начинается с $Z = 57$. Для всех элементов с $Z < 57$ в основном

состоянии иона прежде всех удаляются электроны с наибольшими квантовыми числами. Ионизация происходит таким образом, что обдирается всегда электрон с наивысшими значениями квантовых чисел n , l , j .

Однако существует ряд исключений из указанного правила, например для $Z = 23, 27, 28, 39, 57, 58$. Изменение занятых электронных орбиталей в основном состоянии иона показано для первых трех степеней ионизации для всех элементов вплоть до урана в табл. 5 [20, 95].

Сателлиты рентгеновских линий. Известны работы, в которых рассчитываются энергии рентгеновских сателлитов

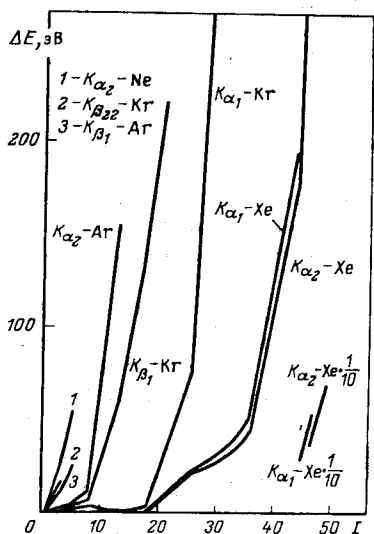


Рис. 2. Зависимость сдвига энергии переходов характеристического рентгеновского излучения благородных газов вплоть до Хе от числа Γ внешних вакансий.

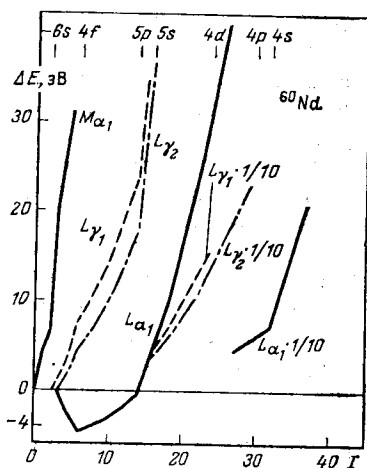


Рис. 3. Зависимость сдвига энергии переходов L- и M-серий Nd от числа Γ внешних вакансий. Сверху указаны полностью ободранные оболочки

для многозарядных ионов, образованных при удалении электронов из внешних оболочек Ne [96], Ar [97], Br [98], Mo [99], Xe [100], Pb [80] и U [101]. Для Ar в [97] рассматривается не только влияние внешних вакансий, но и смешанные состояния внешних и внутренних вакансий. Для Ne, Ar, Br, Mo и Xe рассчитываются энергии рентгеновских сателлитов для основного состояния иона, а у Pb и U рассматриваются только те ионизационные состояния, которые возникают при удалении электронов с наивысшими квантовыми числами.

Сдвиги энергии характеристического рентгеновского излучения некоторых переходов K-, L- и M-серий благородных газов показанные на рис. 2 и 3, получены по методу Дирака — Фока — Слетера с при-

Таблица 5. Структура атомной оболочки нейтральных атомов и первых основных состояний их ионов для $1 \leq Z \leq 92$ [95]

Z	Символ	Структура	Степень ионизации		
			1	2	3
1	H	$1s^1$	—	—	—
2	He	$1s^2$	$1s^1$	—	—
3	Li	$1s^2 2s^1$	$1s^2$	$1s^1$	—
4	Be	$1s^2 2s^2$	$1s^2 2s^1$	$1s^2$	$1s^1$
5	B	$1s^2 2s^2 2p^1$	$1s^2 2s^2$	$1s^2 2s^1$	$1s^2$
6	C	$1s^2 2s^2 2p^2$	$1s^2 2s^2 2p^1$	$1s^2 2s^2$	$1s^2 2s^1$
7	N	$1s^2 2s^2 2p^3$	$1s^2 2s^2 2p^2$	$1s^2 2s^2 2p^1$	$1s^2 2s^2$
8	O	$1s^2 2s^2 2p^4$	$1s^2 2s^2 2p^3$	$1s^2 2s^2 2p^2$	$1s^2 2s^2 2p^1$
9	F	$1s^2 2s^2 2p^5$	$1s^2 2s^2 2p^4$	$1s^2 2s^2 2p^3$	$1s^2 2s^2 2p^2$
10	Ne	$1s^2 2s^2 2p^6$	$1s^2 2s^2 2p^5$	$1s^2 2s^2 2p^4$	$1s^2 2s^2 2p^3$
11	Na	[Ne] $3s^1$	[Ne]	$1s^2 2s^2 2p^5$	$1s^2 2s^2 2p^1$
12	Mg	[Ne] $3s^2$	[Ne] $3s^1$	[Ne]	$1s^2 2s^2 2p^5$
13	Al	[Ne] $3s^2 3p^1$	[Ne] $3s^2$	[Ne] $3s^1$	[Ne]
14	Si	[Ne] $3s^2 3p^2$	[Ne] $3s^2 3p^1$	[Ne] $3s^2$	[Ne] $3s^1$
15	P	[Ne] $3s^2 3p^3$	[Ne] $3s^2 3p^2$	[Ne] $3s^2 3p^1$	[Ne] $3s^2$
16	S	[Ne] $3s^2 3p^4$	[Ne] $3s^2 3p^3$	[Ne] $3s^2 3p^2$	[Ne] $3s^2 3p^1$
17	Cl	[Ne] $3s^2 3p^5$	[Ne] $3s^2 3p^4$	[Ne] $3s^2 3p^3$	[Ne] $3s^2 3p^2$
18	Ar	[Ne] $3s^2 3p^6$	[Ne] $3s^2 3p^5$	[Ne] $3s^2 3p^4$	[Ne] $3s^2 3p^3$
19	K	[Ar] $4s^1$	[Ar]	[Ne] $3s^2 3p^6$	[Ne] $3s^2 3p^4$
20	Ca	[Ar] $4s^2$	[Ar] $4s^1$	[Ar]	[Ne] $3s^2 3p^6$
21	Sc	[Ar] $3d^1 4s^2$	[Ar] $3d^1 4s^1$	[Ar] $3d^1$	[Ar]
22	Ti	[Ar] $3d^2 4s^2$	[Ar] $3d^2 4s^1$	[Ar] $3d^2$	[Ar] $3d^1$
23	V	[Ar] $3d^3 4s^2$	[Ar] $3d^4$	[Ar] $3d^3$	[Ar] $3d^2$
24	Cr	[Ar] $3d^5 4s^1$	[Ar] $3d^5$	[Ar] $3d^4$	[Ar] $3d^3$
25	Mn	[Ar] $3d^5 4s^2$	[Ar] $3d^5 4s^1$	[Ar] $3d^5$	[Ar] $3d^4$
26	Fe	[Ar] $3d^6 4s^2$	[Ar] $3d^6 4s^1$	[Ar] $3d^6$	[Ar] $3d^5$
27	Co	[Ar] $3d^7 4s^2$	[Ar] $3d^7$	[Ar] $3d^7$	[Ar] $3d^6$
28	Ni	[Ar] $3d^8 4s^2$	[Ar] $3d^8$	[Ar] $3d^8$	[Ar] $3d^7$
29	Cu	[Ar] $3d^{10} 4s^1$	[Ar] $3d^{10}$	[Ar] $2d^9$	[Ar] $3d^8$
30	Zn	[Ar] $3d^{10} 4s^2$	[Ar] $3d^{10} 4s^1$	[Ar] $3d^{10}$	[Ar] $3d^9$
31	Ca	[Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^1$	[Ar] $3d^{10} 4s^2$	[Ar] $3d^{10} 4s^1$	[Ar] $3d^{10}$
32	Ge	[Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^2$	[Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^1$	[Ar] $3d^{10} 4s^2$	[Ar] $3d^{10} 4s^1$
33	As	[Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^3$	[Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^2$	[Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^1$	[Ar] $3d^{10} 4s^2$
34	Se	[Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^4$	[Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^3$	[Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^2$	[Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^1$
35	Br	[Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^5$	[Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^4$	[Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^3$	[Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^2$
36	Kr	[Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^6$	[Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^5$	[Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^4$	[Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^3$
37	Rb	[Kr] $5s^1$	[Kr]	[Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^6$	[Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^4$
38	Sr	[Kr] $5s^2$	[Kr] $5s^1$	[Kr]	[Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^6$
39	Y	[Kr] $4d^1 5s^2$	[Kr] $5s^2$	[Kr] $5s^1$	[Kr]
40	Zr	[Kr] $4d^2 5s^2$	[Kr] $4d^2 5s^1$	[Kr] $4d^2$	[Kr] $4d^1$
41	Nb	[Kr] $4d^4 5s^1$	[Kr] $4d^4$	[Kr] $4d^3$	[Kr] $4d^2$
42	Mo	[Kr] $4d^5 5s^1$	[Kr] $4d^5$	[Kr] $4d^4$	[Kr] $4d^3$
43	Tc	[Kr] $4d^5 5s^2$	[Kr] $4d^5 5s^1$	[Kr] $4d^5$	[Kr] $4d^4$
44	Ru	[Kr] $4d^7 5s^1$	[Kr] $4d^7$	[Kr] $4d^6$	[Kr] $4d^5$
45	Rh	[Kr] $4d^8 5s^1$	[Kr] $4d^8$	[Kr] $4d^7$	[Kr] $4d^6$
46	Pa	[Kr] $4d^{10}$	[Kr] $4d^9$	[Kr] $4d^8$	[Kr] $4d^7$
47	Ag	[Kr] $4d^{10} 5s^1$	[Kr] $4d^{10}$	[Kr] $4d^9$	[Kr] $4d^8$
48	Cd	[Kr] $4d^{10} 5s^2$	[Kr] $4d^{10} 5s^1$	[Kr] $4d^{10}$	[Kr] $4d^9$
49	In	[Kr] $4d^{10} 5s^2 5p^1$	[Kr] $4d^{10} 5s^2$	[Kr] $4d^{10} 5s^1$	[Kr] $4d^{10}$
50	Sn	[Kr] $4d^{10} 5s^2 5p^2$	[Kr] $4d^{10} 5s^2 5p^1$	[Kr] $4d^{10} 5s^2$	[Kr] $4d^{10} 5s^1$

Z	Символ	Структура	Степень ионизации		
			1	2	3
51	Sb	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ³	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ²	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ¹	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ²
52	Te	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁴	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ³	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ²	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ¹
53	I	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁵	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁴	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ³	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ²
54	Xe	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁶	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁵	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁴	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ³
55	Cs	[Xe] 6s ¹	[Xe] 6s ¹	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁵	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁴
56	Ba	[Xe] 6s ²	[Xe] 6s ¹	[Xe]	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁵
57	La	[Xe] 5d ¹ 6s ²	[Xe] 5d ²	[Xe] 5d ¹	[Xe]
58	Ce	[Xe] 4f ² 6s ²	[Xe] 4f ¹ 5d ²	[Xe] 4f ²	[Xe] 4f ¹
59	Pr	[Xe] 4f ³ 6s ²	[Xe] 4f ³ 6s ¹	[Xe] 4f ³	[Xe] 4f ²
60	Nd	[Xe] 4f ⁴ 6s ²	[Xe] 4f ⁴ 6s ¹	[Xe] 4f ⁴	[Xe] 4f ³
61	Pm	[Xe] 4f ⁵ 6s ²	[Xe] 4f ⁵ 6s ¹	[Xe] 4f ⁵	[Xe] 4f ⁴
62	Sm	[Xe] 4f ⁶ 6s ²	[Xe] 4f ⁶ 6s ¹	[Xe] 4f ⁶	[Xe] 4f ⁵
63	Eu	[Xe] 4f ⁷ 6s ²	[Xe] 4f ⁷ 6s ¹	[Xe] 4f ⁷	[Xe] 4f ⁶
64	Gd	[Xe] 4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ⁷ 5d ¹ 6s ¹	[Xe] 4f ⁷ 5d ¹	[Xe] 4f ⁷
65	Tb	[Xe] 4f ⁹ 6s ²	[Xe] 4f ⁹ 6s ¹	[Xe] 4f ⁹	[Xe] 4f ⁸
66	Dy	[Xe] 4f ¹⁰ 6s ²	[Xe] 4f ¹⁰ 6s ¹	[Xe] 4f ¹⁰	[Xe] 4f ⁹
67	Ho	[Xe] 4f ¹¹ 6s ²	[Xe] 4f ¹¹ 6s ¹	[Xe] 4f ¹¹	[Xe] 4f ¹⁰
68	Er	[Xe] 4f ¹² 6s ²	[Xe] 4f ¹² 6s ¹	[Xe] 4f ¹²	[Xe] 4f ¹¹
69	Tm	[Xe] 4f ¹³ 6s ²	[Xe] 4f ¹³ 6s ¹	[Xe] 4f ¹³	[Xe] 4f ¹²
70	Yb	[Xe] 4f ¹⁴ 6s ²	[Xe] 4f ¹⁴ 6s ¹	[Xe] 4f ¹⁴	[Xe] 4f ¹³
71	Lu	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ¹⁴ 6s ²	[Xe] 4f ¹⁴ 6s ¹	[Xe] 4f ¹⁴
72	Hf	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ² 6s ²	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ²	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹
73	Ta	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ³ 6s ²	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ³ 6s ¹	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ³	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ²
74	W	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁴ 6s ²	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁴ 6s ¹	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁴	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ³
75	Re	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁵ 6s ²	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁵ 6s ¹	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁵	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁴
76	Os	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁶ 6s ²	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁶ 6s ¹	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁶	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁵
77	Ir	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁷ 6s ²	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁷ 6s ¹	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁷	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁶
78	Pt	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁹ 6s ¹	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁹	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁸	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁷
79	Au	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ¹	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁹	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁸
80	Hg	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ²	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ¹	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁹
81	Tl	[Hg] 6p ¹	[Hg]	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ¹	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰
82	Pb	[Hg] 6p ²	[Hg] 6p ¹	[Hg]	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ¹
83	Bi	[Hg] 6p ³	[Hg] 6p ²	[Hg] 6p ¹	[Hg]
84	Po	[Hg] 6p ⁴	[Hg] 6p ³	[Hg] 6p ²	[Hg] 6p ¹
85	At	[Hg] 6p ⁵	[Hg] 6p ⁴	[Hg] 6p ³	[Hg] 6p ²
86	Rn	[Hg] 6p ⁶	[Hg] 6p ⁵	[Hg] 6p ⁴	[Hg] 6p ³
87	Fr	[Rn] 7s ¹	[Rn]	[Hg] 6p ⁵	[Hg] 6p ⁴
88	Ra	[Rn] 7s ²	[Rn] 7s ¹	[Rn]	[Hg] 6p ⁵
89	Ac	[Rn] 6d ¹ 7s ²	[Rn] 7s ²	[Rn] 7s ¹	[Rn]
90	Th	[Rn] 6d ² 7s ²	[Rn] 6d ² 7s ¹	[Rn] 5f ¹ 6d ¹	[Rn] 5f ¹
91	Pa	[Rn] 5f ² 6d ¹ 7s ²	[Rn] 5f ² 7s ²	[Rn] 5f ² 7s ¹	[Rn] 5f ²
92	U	[Rn] 5f ³ 6d ¹ 7s ²	[Rn] 5f ³ 7s ²	[Rn] 5f ³ 7s ¹	[Rn] 5f ³

менением обменного потенциала Слетера ($C = m = n = 1$) и коррекцией кулоновского потенциала на больших расстояниях от ядра по Латтеру [72]. Для переходов всех серий можно сформулировать правило: энергетические сдвиги наибольшие для тех рентгеновских серий, начальный уровень которых имеет наибольшее главное квантовое число. Изменение энергии спутников для некоторых рентгеновских переходов с ростом степени ионизации немонотонное. Например, для

переходов K - и L -серий элементов с занятыми $4f$ -подоболочками обнаруживаются сдвиги рентгеновских переходов в сторону низких энергий. Линии M -серии таким свойством не обладают. Этот факт можно использовать для диагностики ионизационных состояний, чтобы исключить многозначность интерпретации рентгеновских спектров K - и L -серий. Насколько внешние вакансии влияют на энергии рентгеновских переходов, сильно зависит от электронных уровней, участвующих в рассматриваемом переходе.

Обобщенно можно сказать, что изменение сдвигов энергии рентгеновских K -переходов наибольшее в тех случаях, когда разность главных квантовых чисел электронных состояний максимальна. Это правило справедливо и для других серий. Причина заключается в различном уменьшении энергии связи электронов в состояниях, участвующих в рентгеновском переходе, при появлении дополнительной внешней вакансии. Характерна общая тенденция: с ростом главного квантового числа вакансий во внешних оболочках уменьшается их влияние. Замедляется также рост энергии связи внешних электронных состояний. Относительное изменение энергии связи растет с увеличением разности главных квантовых чисел рассматриваемых уровней. Более подробно этот эффект будет обсуждаться ниже.

Сдвиги энергии рентгеновских K_{α_1} - и L_{α_1} -переходов для однократно ионизованных атомов с $Z \leq 70$ приведены на рис. 4 и 5. Во всех случаях характерны локальные максимумы сдвигов рентгеновских энергий для благородных газов. Энергетический сдвиг уменьшается для элементов, следующих за каждым благородным газом, и достигает минимума для Mg, Ca, Sr и Ce для K_{α_1} -перехода и Tc и Se для L_{α_1} -перехода. Как правило, эти минимумы связаны с переходами в атомах и однократно ионизованных ионах, которые имеют оболочечную структуру благородных газов с дополнительными ns -электронами ($n = 3, 4, 5, 6$). Ионизация ns -электронов ведет к относительно небольшому сдвигу энергии связи электронных состояний, участвующих в переходе. Удаление электронов с высокими моментами количества движения дает большие сдвиги рентгеновских энергий, потому что при этом сильнее изменяется разница энергий связи электронов. Исключением из правила является минимум при $Z = 58$. Здесь мы наблюдаем отклонение в заполнении электронных оболочек основного состояния нейтрального атома ($[Xe] 4f^{14}5d^06s^2$) и основного состояния однократно ионизованного иона ($[Xe]4f^{14}5d^2$). Следующая закономерность заключается в уменьшении сдвигов энергии рентгеновских переходов с ростом атомного номера благородных газов из-за слабого изменения внутриатомного экранирования электронов.

Более полное представление о сдвигах энергии рентгеновских переходов многозарядных ионов для элементов с $Z \leq 70$ дают рис. 6 и 7. При степенях ионизации, соответствующих заполненным подоболочкам, мы наблюдаем характерные изменения градиента сдвигов энергии. Для степени ионизации 5 K_{α} -линия и за некоторыми исклю-

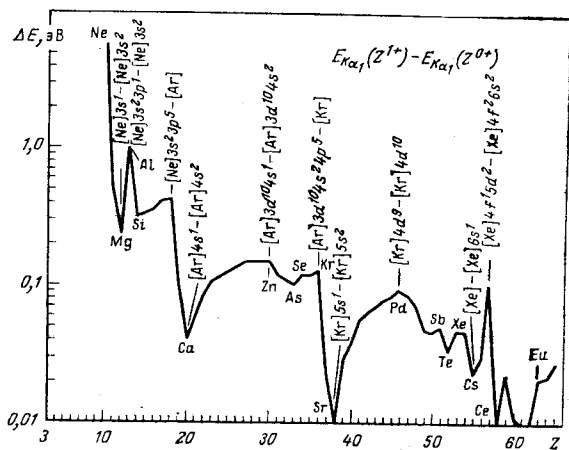


Рис. 4. Зависимость сдвига K_{α_1} -линии для однократно ионизованных ионов от Z [99]

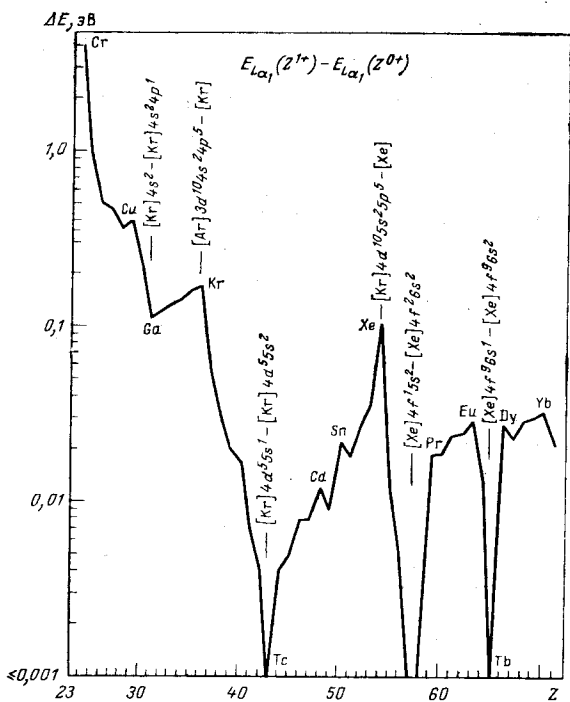


Рис. 5. Зависимость сдвига L_{α_1} -линии для однократно ионизованных ионов от Z [99]

чениями L_{α_1} -линия имеют для атомных конфигураций, соответствующих конфигурациям благородных газов, локальные минимумы сдвигов. При заполнении s - и p -уровней энергетические сдвиги для K_{α_1} -переходов уменьшаются, а при заполнении d -уровней сдвиги растут. Для L_{α_1} -переходов при фиксированной степени ионизации сдвиги уменьшаются с ростом Z .

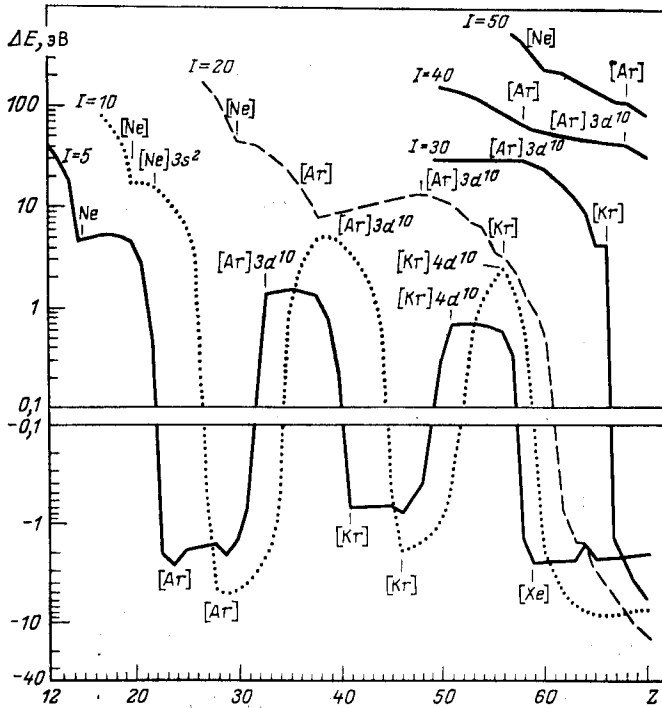


Рис. 6. Зависимость сдвига K_{α_1} -линии для I -кратно ионизованных ионов от Z [99]

Полезную информацию для идентификации зарядового состояния иона по энергии его характеристического рентгеновского излучения содержат рис. 4—7. Для большого Z -диапазона нет пересечений сдвигов для различных степеней ионизации атомов с определенным Z , т. е. измеряемые сдвиги соответствуют определенной степени ионизации атома. При пересечении сдвигов ситуация становится многозначной, т. е. для корректного определения зарядового состояния атома требуется дополнительная, независимая информация.

Химические сдвиги энергии рентгеновских переходов. Систематические исследования химических сдвигов позволяют получать информацию о валентной структуре

электронов в различных областях периодической системы элементов. Существование химических сдвигов впервые было выявлено Линдом и Лундквистом [102], которые определили относительные интенсивности и длины волн линий K_{β} -группы некоторых соединений S с металлами и самой S.

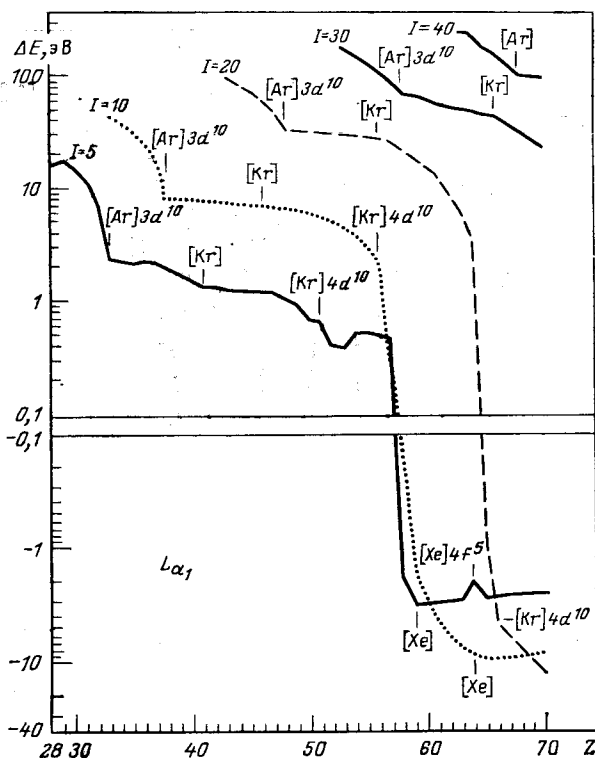


Рис. 7. Зависимость сдвига L_{α_1} -линии для I -кратно ионизованных ионов от Z [99]

Фундаментальные работы по определению химических сдвигов проведены ленинградской группой О. И. Сумбаева. В 1965 г. они сообщили о первых измерениях химических сдвигов энергии K_{α_1} -излучения молибдена и олова [103]. Эта группа исследовала также различные соединения серебра, сурьмы, вольфрама и редкоземельных элементов. В это же время опубликованы результаты измерений для олова [104], рутения, празеодима и иттербия [105].

Влияние химических связей на рентгеноэмиссионные спектры определяется валентными электронами. Удаление валентного элек-

трона из атома (это особенно справедливо для s -электронов) ведет к уменьшению экранирования ядерного потенциала для других электронов, и энергия связи этих электронов увеличивается (рис. 8). В атомах со средними значениями Z изменение энергии связи электронов достигает 10 эВ и, как правило, примерно одинаковое для $1s$ -, $2p$ -, $3p$ - и $4p$ -уровней электронов, с которыми связаны наиболее интенсивные переходы рентгеновской K -серии.

Как следствие изменение энергии рентгеновских K -переходов оказывается на два порядка меньшим, т. е. химический сдвиг энергии рентгеновских K -переходов составляет около 0,1 эВ. Описанный эффект особенно ярко проявляется на внутренних оболочках. Поэтому большинство работ по исследованию химических сдвигов энергии рентгеновских переходов основано на анализе спектров рентгеновского излучения K -серии. Характерно, что абсолютный сдвиг энергии связи имеет самые большие значения для электронов K -оболочек и уменьшается для внешних уровней. Наибольший эффект наблюдается для наиболее интенсивных компонент рентгеновской серии. Надо заметить, что удаление электрона из атома в химическом соединении не обязательно должно быть полным, энергетический сдвиг связан с ионичностью соединения. Химические сдвиги наибольшие для легких элементов, валентные электроны которых локализованы в L -оболочке и оказывают большое влияние на энергии связи электронов K -оболочки. Экспериментальные результаты для химических сдвигов K -переходов даны в табл. 6 [106, 107].

Из данных табл. 6 можно вывести некоторые закономерности. Так, химические сдвиги растут с увеличением Z от Ag до Sn по мере заполнения валентных $5s$ - и $5p$ -оболочек электронами. Наибольшие химические сдвиги наблюдаются для редкоземельных элементов. Эти сдвиги объясняются большими изменениями экранирования внутренних электронов, которые возникают при добавлении или удалении электронов $4f$ -подоболочек. Изменения энергии рентгеновских переходов между различными уровнями (см. табл. 6) указывают на разные чувствительности электронных уровней к химическим валентным состояниям, что обнаруживается по различным значениям химических сдвигов.

Развитие метода самосогласованного поля и доступность достаточно больших вычислительных машин позволили провести количественные сравнения экспериментальных значений и расчетных результатов [105, 109, 110] и проверить таким образом структурные представления о природе химической связи.

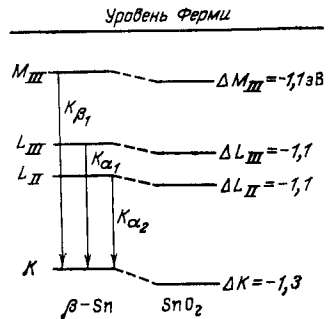


Рис. 8. Уровни электронов в Sn и SnO₂ [106]

Таблица 6. Экспериментальные значения химических сдвигов рентгеновских переходов К-серии
(все сдвиги указаны, мэВ; $\Delta E = E_B - E_A$)

Исследуемые пары		$\Delta E_{K\alpha_1}$	$\Delta E_{K\alpha_2}$	$\Delta E_{K\beta_1}$	$\Delta E_{K\beta_2}$	$\Delta E_{K\beta_{1,2}}$	Литература
A	B						
Rb	RbCl	21±4	—	28±10	131±22	—	[109]
Zr	ZrO ₂	-299±5	—	-149±8	480±15	—	[109]
Mo	MoO ₃	-199±5	—	-137±15	224±15	—	[108, 109]
Ru	RuO ₂	-42±4	—	—	-24±25	—	[105]
	RuF ₃	-94±3	—	—	-50±25	—	[105]
Ag	Ag ₂ S	54±4	—	59±10	-125±15	—	[108, 109]
	AgCl	122±5	—	129±9	-104±16	—	[108, 109]
Sn α	SnO ₂	210±10	—	193±16	101±36	—	[104, 109]
Sn β	SnO	—	—	122±11	89±21	—	[109]
PrF ₃	Pr	-45±4	—	—	48±29	—	[105]
	PrC ₂	5±10	5±10	—	—	—	[105]
	PrO ₃	-94±6	-48±6	—	-31±9	-11±10	[105]
	PrFeO ₃	—	—	—	-127±35	-309±7	[105]
	Pr ₆ O ₁₁	-214±8	-214±8	—	—	—	[105]
	PrO ₂	-320±5	-320±5	—	-416±18	-1018±4	[105]
SmCl ₂	SmF ₃	-606±14	-488±19	—	-415±50	β_1 : -1455±40	[109]
						β_3 : -1360±50	[109]
EuF ₂	EuF ₃	-644±11	-582±19	—	-300±65	β_1 : -1450±46	[109]
						β_3 : -1730±50	[109]
Yb	YbF ₃	-579±26	-570±14	—	-586±114	-1402±43	[105]
	Yb ₂ O ₃	-592±26	-564±14	—	-839±119	-1676±62	[105]

Влияние внутренних вакансий на энергии рентгеновских переходов. Теоретические исследования. Уже давно хорошо известны слабые линии в коротковолновой области наиболее интенсивных диаграммных линий для рентгеновских К-, L- и M-серий. Сначала эти линии называли *недиаграммными*, потому что их энергию нельзя получить из диаграмм энергетических уровней эмитирующего атома при наличии одной внутренней вакансии. Из-за их низкой интенсивности и появления в энергетической окрестности диаграммных линий эти линии называли *сателлитными*.

Впервые сателлитные линии наблюдали Зигбан и Стенстрэм [111] в 1916 г. в рентгеноэмиссионных К-спектрах элементов $11 \leq Z \leq 30$. Сателлитные линии L-серии впервые обнаружил Костер [112] в 1922 г. для элементов $37 \leq Z \leq 51$. Эти сателлиты более детально исследовал Рихтмайер [113]. Первые сателлитные линии M-серии обнаружены в 1918 г. в экспериментах Стенстрэма [114], которые сразу же были продолжены другими авторами [115, 116].

Первое объяснение происхождения сателлитных линий дал Вентцель [117, 118] в 1921 г. По его теории разница частот отдельных K_α -сателлитных линий связана с одноэлектронными переходами в атомах с несколькими внутренними вакансиями. Для каждого

K_{α} -спутника Вентцель предполагал специальные электронные переходы, что оказалось ошибочным. Последующая модификация теории Вентцеля проведена при интерпретации разделения частот $K_{\beta 1}^{-}$, $L_{\beta 2}^{-}$, $L_{\gamma 1}^{-}$ и $L_{\gamma 2,3}$ -спутников [119]. Рей первым учел мультиплетность энергетических уровней [120]. На этой основе ему удалось предсказать мультиплеты, состоящие из шести спутников K_{α} -переходов, для которых он указал спектроскопические обозначения. Исследования происхождения спутников продолжили Кеннард и Рамберг [121] на основе метода Хартри. Хорошее согласие между расчетными и экспериментальными значениями сдвигов частот достигается, если считать KL -ионизацию причиной возникновения K'_{α} -, $K_{\alpha 2}$ - и $K_{\alpha 3}$ -спутников и KL^2 -ионизацию ответственной за $K_{\alpha 5,6}$ - и $K_{\alpha 7,8}$ -спутники. Долгое время открытый вопрос о точном описании спутников L - и M -серий был решен теорией Костера и Кронига

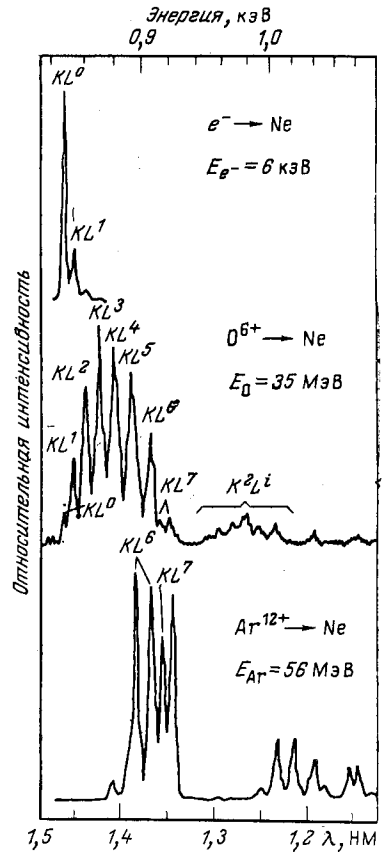


Рис. 9. Спектры рентгеновского K -излучения Ne, возникающие при соударениях с электронами и тяжелыми ионами [125]

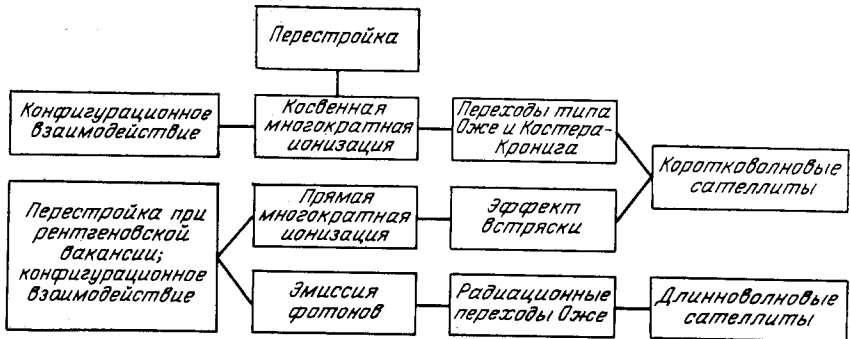


Рис. 10. Классификация рентгеновских диаграммных и спутникных линий, возникающих при флуоресцентном возбуждении атома или возбуждении электронным ударом [129]

[122], которая дала ответ на вопрос о механизме возникновения состояний с несколькими вакансиями во внутренних оболочках атома. Теория Костера и Кронига основывается на важности оже-переходов для образования вторичных вакансий во внутренних оболочках. Первичная вакансия возникает вследствие электронного удара или фотоионизации. Теория Костера — Кронига революционизировала представления о возникновении рентгеновских сателлитов и смогла объяснить все аспекты L -сателлитов. На основе теории Костера и Кронига, кроме того, выяснилось происхождение $M_{\alpha 1}$ - и M_{β} -сателлитов [123], а именно $M_{\alpha 1}$ -сателлиты связаны с ионизацией M_{V-} , $N_{VI, VII}$ -уровней, а M_{β} -сателлиты с ионизацией M_{IV} , $N_{VI, VII}$ -уровней. Энергии всех известных сателлитных линий, возникающих вследствие электронного удара или фотоионизации, указаны в таблицах длин волн в работе [124].

Сателлиты при многократной ионизации электронным ударом и фотоионизации. Для ионизации электронным ударом или фотоионизации характерно возбуждение диаграммных линий, которые образуются при появлении изолированных первичных вакансий. Наблюдается только незначительная многократная ионизация KL^1 и KL^2 (рис. 9). Наряду с коротковолновыми сателлитами диаграммных линий наблюдают также длинноволновые сателлиты. Для объяснения ряда длинноволновых сателлитов привлекаются электронные переходы из внешних уровней атома на K -уровень другого иона в кристалле (перекрестные переходы) и двухэлектронные процессы с уменьшением энергии рентгеновского перехода за счет одновременного возбуждения внешнего электрона (радиационный оже-переход) [126—128]. Данные о переходах и структурах, возникающих при электронном или флуоресцентном возбуждении, приведены на рис. 10 [126]. На рисунке не учтены структуры, возникающие при ион-атомных столкновениях. Подробно обсужден рис. 10 в [129].

Применение приближения замороженных орбиталей к атомам с заполненными и частично заполненными оболочками, молекулам и твердым телам позволяет интерпретировать диаграммные линии и структуры, возникающие при мультиплетном расщеплении и перекрестных переходах. При этом рассматриваются лишь одноэлектронные переходы между однократно ионизованными конфигурациями. Отказываясь от приближения замороженных орбиталей и учитывая процессы перестройки атомной оболочки, следующие после прямой и косвенной многократной ионизации, можно объяснить появление коротковолновых сателлитов. Длинноволновые сателлиты можно объяснить многоэлектронными процессами.

При достаточно сильном взаимодействии между незаполненной подоболочкой и рентгеновской вакансией мультиплетная структура рентгеноэмиссионных линий может проявляться в виде расщепления, так что длинноволновые сателлиты линии, излучаемой атомами

с незаполненными d - или f -подоболочками, можно приписать мультиплетному расщеплению [130].

Ряд слабых спутников главных максимумов эмиссионных полос молекул и твердых тел объясняется близостью валентных орбиталей эмиттирующего атома с орбиталями окружающих атомов. Эти спутники, которые наблюдали впервые в K -спектрах KCl и $NaCl$ [131], объясняются переходами валентных электронов иона в кристалле на K -вакансию другого иона.

Если при рентгеновском переходе, который соответствует диаграммной линии, в некоторой оболочке отсутствует еще один электрон, то энергия излучаемого фотона превышает энергию диаграммной линии, т. е. с малой вероятностью возникает слабый коротковолновый спутник диаграммной линии.

Из всех мыслимых возможностей образования многократно ионизованных атомов (последовательная ионизация несколькими электронами, многократная ионизация при безызлучательных переходах, многократная ионизация электронным и фотонным ударом) из-за малого времени жизни электронной вакансии (K -вакансия при $Z = 40$ имеет время жизни около $2 \cdot 10^{-16}$ с; при $Z = 90$ около $8 \cdot 10^{-18}$ с) только косвенная многократная ионизация и прямая многократная ионизация (процесс встряски) наиболее вероятны. Особенности имеют процессы типа $X_i \rightarrow X_j Y$, в которых валентные состояния X_i и X_j относятся к различным подоболочкам одной главной оболочки. Такие процессы известны в литературе как переходы Костера — Кронига.

Основы теории эффекта встряски и соответствующие численные результаты содержатся в [132—135]. Суть этой теории состоит в том, что при удалении одного электрона второй электрон переходит в возбужденное связанное состояние или в непрерывный спектр. Возбуждение происходит вследствие «внезапного» изменения атомного потенциала, которое происходит, если электрон удаляется за время, малое по сравнению с периодом орбиты второго электрона.

Вероятность удаления второго электрона имеет наибольшие значения для слабо связанных электронов. Для заданной оболочки вероятность ионизации спадает как $Z_{эф}^{-2}$ ($Z_{эф}$ — эффективный заряд ядра). Зависимость вероятности эффекта встряски от Z показана на рис. 11. Изменение заряда иона при ионизации K -оболочки примерно соответствует переходу к ядру с зарядом $Z + 1$. В приближении замороженных орбиталей вероятность эффекта встряски не зависит от способа и энергии возбуждения. Это справедливо до тех пор, пока энергия возбуждения не сильно превышает потенциал ионизации. Детальное описание модельного представления эффекта встряски дано в [132]. Энергия эмиттируемых электронов при эффекте встряски, как правило, мала. Большая часть электронов обладает кинетической энергией, меньшей соответствующей энергии связи [137—139]. Для оценок интенсивности процессов встряски можно вывести следующие правила [136]:

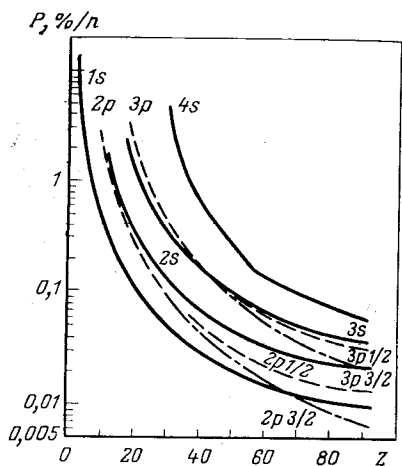


Рис. 11. Зависимость вероятности эффекта встряски электронов P для различных подоболочек при ядерном β -распаде от атомного номера Z . Вероятности разделены на число электронов в подоболочке [133]

ментов количества движения при низких Z ; для высоких Z наблюдается обратная тенденция;

4) полный вклад эффекта встряски в сечение ионизации атома, просуммированный по всем подоболочкам, практически не зависит от Z .

Обзор работ о прямой многократной ионизации дан в [132, 140]. Излучение рентгеновских квантов многократно ионизованными ато-

1) для заданной подоболочки эффекты встряски уменьшаются с увеличением Z ;

2) для данного атома и фиксированного момента количества движения интенсивность растет с увеличением [главного квантового числа;

3) для заданного главного квантового числа вероятность эффекта встряски выше для больших моментов

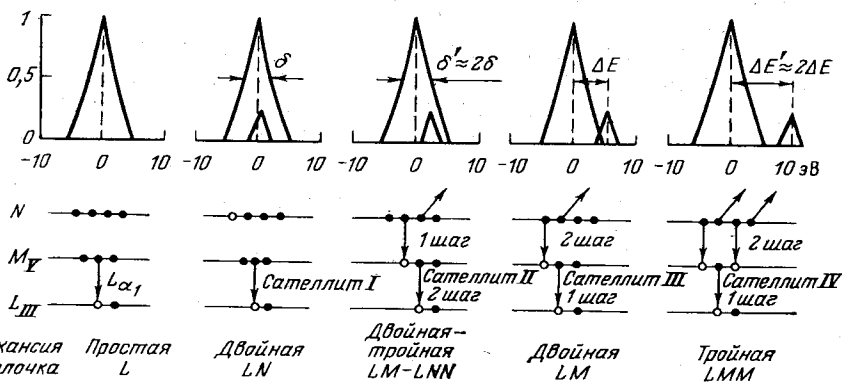
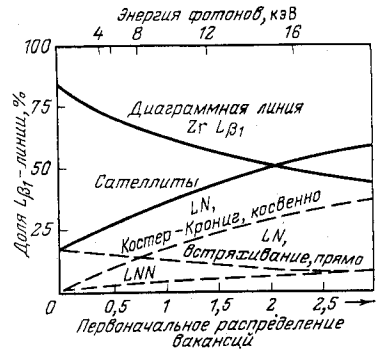


Рис. 12. Схема образования сателлитов и их энергетического положения в спектре L -серии Zr ($Z = 40$) [140]

мами почти всегда связано с сателлитной коротковолновой структурой диаграммных линий, причем сателлиты или совпадают с диаграммными линиями, или лежат в их коротковолновой области (при наличии вакансий во внешних оболочках). Различные виды сателлитных линий, которые возникают при переходах между многократно ионизованными состояниями типов LM , LN , LMM и LNN , даны на рис. 12. Из расчетов соответствующих энергий переходов следует,

Рис. 13. Зависимость состава L_{β_1} -диаграммной линии $Z\gamma$ от энергии возбуждения и первоначального распределения отношения числа вакансий $L_I/(L_{II} + L_{III})$ [141]



что из-за значительных ширин сателлитных линий (естественная ширина рентгеновских линий) только часть этих линий можно наблюдать экспериментально, т. е. они разделяются в рентгеновском спектре. Сателлиты с начальными вакансиями в LM -, LMN - или LMN -состояниях отстоят от диаграммной линии на несколько электронвольт и появляются со стороны коротких длин волн. Сателлиты с начальными вакансиями в LN - или LNN -состояниях совпадают с диаграммными линиями. На рис. 13 показано такое наложение на L_{β_1} -диаграммную линию циркония сателлитов, возникающих при распаде $L_{II}N$ -вакансии, образованной прямой и косвенной многократной ионизацией, и трехкратно ионизованных состояний $L_{II}NN$, образованных оже-переходом в двукратно ионизованном атоме в LM -состоянии или комбинацией прямой и косвенной многократной ионизаций в N -оболочке. С ростом энергии возбуждающих фотонов сечение ионизации $2s$ -оболочки циркония падает медленнее соответствующего сечения $2p$ -оболочки, поэтому растет отношение вакансий $L_I/(L_{II} + L_{III})$. С ростом вероятности переходов Костера — Кронига вклад диаграммных линий уменьшается. Даже при очень малых энергиях возбуждения возможно существенное наложение на диаграммную линию сателлитов, если только используемая энергия возбуждения не выше энергии возбуждения однократно ионизованного состояния всего лишь на несколько электронвольт.

Кроме электронного или фотонного возбуждения сателлитные линии образуются также при радиационных оже-переходах. Энергия излучаемых γ -квантов

$$h\nu = E_i - E_{ff'} - E_e.$$

Разность между энергиями E_i однократно ионизованного состояния и $E_{ff'}$ двукратно ионизованного конечного состояния соответствует энергии безызлучательного оже-перехода $i \rightarrow ff'$. Энергии эмиттируемых или возбужденных электронов имеют до нулевой точки энергии дискретные отрицательные значения, соответствующие связанным состояниям и сплошной спектр в направлении положительных значений. Максимальное значение кинетической энергии электрона $E_e = E_i - E_{ff'}$. Соответственно излучение характеризуется крутым спадом в коротковолновой части спектра и медленным ее спадом в длинноволновой части. Теория радиационных оже-переходов дана в [135]. Систематический обзор сателлитных линий K -, L - и M -серий

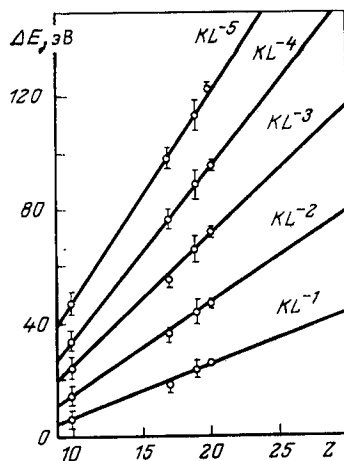
дан Нигамом и Матуром [142]. В этой работе предложена новая классификация спутельных линий, более систематичная и последовательная, чем старая.

Спутелиты при многократной ионизации протонами и тяжелыми ионами. При выбивании внутренних электронов фотонами или электронным ударом характерны состояния с малым числом внутренних вакансий. Для ионизации атомов тяжелыми частицами ситуация гораздо сложнее (см. рис. 9). Появляются конфигурации с множеством вакансий. Нередко встречаются одно-, двух- и трехэлектронные системы. С использованием высокоразрешающей рентгеновской спектроскопии и спектроскопии оже-электронов исследовано большое количество характеристических спектров при ион-атомных столкновениях. Анализ этих спектров на основе модельных представлений и расчетов по методу самосогласованного поля позволяет судить о механизме взаимодействия при столкновении. Линии спутелитов и гиперспутелитов идентифицируются с помощью расчетных значений энергии или длин волн соответственно. Таким образом получаются выводы о распределении вакансий в атомных оболочках после взаимодействия ионов с атомами.

Первые эксперименты, в которых после ион-атомных столкновений наблюдали ионизацию внутренних электронных оболочек, проведены в 1912—1914 гг. [143—146]. В этих экспериментах различные мишени облучали α -частицами, используя радиоактивные источники, и регистрировали рентгеновское излучение. Физическая картина оставалась неполной до тех пор, пока Мейтнер в 1922 г. [147], Робинсон в 1923 г. [148] и Оже в 1925 и 1926 гг. [149, 150] не показали, что ионизация сопровождается рентгеновским излучением и дополнительной эмиссией электронов. Существование двух независимых способов перестройки атомной оболочки ограничивает возможности точного экспериментального определения сечения ионизации. При появлении вакансии при столкновении в определенной оболочке сечение перехода характеризуется сечениями образования рентгеновских квантов и оже-электронов только для K -ионизации. Измерение сечений ионизации L -, M -... оболочек усложняется третьим эффектом, открытым в 1935 г. Костером и Кронигом [122], в котором происходит перестройка оболочек. В многократно ионизованных атомах особое значение имеет первичное распределение вакансий. Основные процессы при ионизации атома тяжелыми ионами будут рассмотрены в разд. 5.

Используя методы рентгеновской спектроскопии с высоким разрешением, удалось набрать много экспериментальной информации о KL -вакансиях для элементов до $Z = 32$. Относительно мало систематических работ по XU -вакансиям во внутренних оболочках, в которых вакансии локализованы в оболочках, отличных от K - или L -оболочек. Энергетические сдвиги K_{α} -спутелитов относительно их диаграммных линий как функции атомного номера налетающей части-

Рис. 14. Зависимость энергетического сдвига ΔE K_{α} -спутников легких элементов при наличии дополнительных L -вакансий [89, 94] от атомного номера Z



цы Z приведены на рис. 14. Как видно из рисунка, спутничная структура растет с увеличением Z . При ионизации одной из внутренних подоболочек в процессе ион-атомного соударения существует также большая вероятность того, что из-за сильного кулоновского взаимодействия дополнительно ионизируются другие подоболочки. Эти дополнительные вакансии часто существуют до заполнения вакансии во внутренней оболочке. Сдвиги энергии спутничных линий оценивают расчетно по изменению энергии связи электронов соответствующих уровней при наличии одновременных вакансий в расположенных выше оболочках. Используя простую процедуру Бурха [151], на основе водородоподобных волновых функций можно получить изменения энергии связи для K -, L -, M - и N -уровней за счет одновременных вакансий в $2p$ (L)- или $3d$ (M)-оболочках. Энергия связи растет благодаря уменьшению экранирования электронов, причем наиболее сильно связанные электроны испытывают наибольшее увеличение энергии связи. Энергия спутников также растет с увеличением числа вакансий. В табл. 7 приведены примеры самых сильных

Таблица 7. Сдвиги энергии спутничных линий с дополнительной вакансией в L - и M -орбиталях [152], рассчитанные по результатам работы [151]

(Z_L и Z_M — оцениваемые экранированные заряды; $Z_L = Z - 4,15$;
 $Z_{M I, II, III} = Z - 11,25$; $Z_{M IV, V} = Z - 21,15$)

Переход	Начальная вакансия	Конечная вакансия	Сдвиг на L -вакансии, эВ	Сдвиг на M -вакансии, эВ
K_{α}	K	$L_{II, III}$	$1,66Z_L$	$0,06Z_M$
$K_{\beta 3,1}$	K	$M_{II, III}$	$4,38Z_L$	$0,91Z_M$
L_{α}	L_{III}	$M_{IV, V}$	$2,24Z_L$	$0,56Z_M$
$L_{\beta 1}$	L_{II}	M_{IV}	$2,24Z_L$	$0,56Z_M$
$L_{\beta 2}$	L_{III}	N_V	$3,71Z_L$	$1,72Z_M$

переходов K - и L -серий. Сдвиги по энергии в табл. 7 пропорциональны экранированному заряду для L - и M -электронов согласно Слетеру [153]. Получаемые таким образом результаты дают хорошую

оценку ожидаемых сдвигов, но для высоких оболочек не очень точны. Для более точной оценки следует проводить расчеты по методу самосогласованного поля. Наряду с рассмотрением обычных спутельных линий следует заметить, что химическая окрестность атома в твердых телах влияет на картину спутельной структуры [154]. Радиационный оже-эффект и радиационные эффекты перестройки электронов образуют спутеллиты, энергия которых лежит в длинноволновой области диаграммных линий [155, 156]. Двойные K -переходы, при которых два электрона одновременно заполняют две K -вакансии, соответствуют пикам в спутельном спектре с двойной K_{α} -энергией [157].

Интенсивности радиационных переходов в многократно ионизованных атомах. Расчет интенсивностей рентгеновских переходов. Дополнительные вакансии в электронной оболочке влияют на вероятности радиационных электронных переходов. Изменяются интенсивности рентгеновских переходов, оже-переходов и, таким образом, выход флуоресценции. Изменения интенсивности рентгеновских переходов представляют собой независимый атомный параметр, измеряя который, можно судить об ионизационном состоянии атома.

Расчеты радиационных переходов электронов внутренних оболочек являются частью более общей проблемы расчета радиационных переходов [36, 158—161]. Главная проблема в расчетах атомной структуры — описание взаимодействия между электронами. Для электронов внутренних оболочек значение межэлектронного взаимодействия относительно мало по сравнению со взаимодействием электронов с ядром. Грубые приближения здесь уже часто дают удовлетворительные результаты.

Для переходов в атомах тяжелых элементов важен учет релятивистских эффектов и конечной длины волны рентгеновского излучения. Для переходов между различными оболочками эти два фактора равноправны. Поправки к силам осцилляторов за счет указанных эффектов свыше 5% для K -переходов при $Z > 50$, а для L -переходов при $Z > 80$ [31].

В области тяжелых Z растет роль мультипольных переходов. В фотоэлектрическом эффекте высокие мультиполи существенны при больших энергиях, в рентгеновских эмиссионных спектрах практическое значение имеет только электрическое и магнитное дипольное и квадрупольное излучение.

Для анализа переходов в многократно ионизованных атомах Ларкинс [162] предложил статистическую процедуру усреднения, которая позволяет оценить выход флуоресценции и силы осцилляторов. Если n электронов находятся в подоболочке, которая может содержать n_0 электронов в заполненном состоянии, то интенсивность перехода уменьшается в n/n_0 раз для одноэлектронных переходов и в $n(n-1)/n_0(n_0-1)$ раз, если в переходе участвуют два электрона частично заполненной оболочки. Сила осциллятора уменьшается пропорционально n/n_0 . Вероятность радиационных переходов про-

порциональна произведению силы осциллятора на энергию перехода. При известных разностях энергии связи электронов, участвующих в рассматриваемом переходе, можно учесть влияние изменения энергии связи на вероятность перехода. Рассмотрение радиационных переходов в терминах мультиполей проведено в [159, 163]. Релятивистские расчеты радиационных переходов выполнены Скофилдом [31, 164, 165].

Перейдем к вопросу о вычислении релятивистских матричных элементов для расчета вероятностей радиационных переходов в мультипольном разложении, следуя работе [31].

В первом порядке теории возмущений для интенсивности излучения фотонов с энергией $\hbar\omega$ и импульсом $\hbar k$ в угол $d\Omega$ с вектором поляризации ε атомом, переходящим из состояния 1 в состояние 2, имеем

$$\Gamma_{12} = |\alpha\omega/2\pi| \langle \Psi_1 | \sum_j \alpha_j \varepsilon \exp(ikr) | \Psi_2 \rangle|^2 d\Omega.$$

Энергия фотона определяется начальной и конечной энергиями атомных состояний:

$$\hbar\omega = \hbar kc = E_1 - E_2.$$

Для расчета атомных матричных элементов удобно ввести состояния фотонов с определенной четностью и моментом количества движения относительно атомного ядра. Для этого определим множество векторных полей, заданных на единичной сфере:

$$Y_{LM}^{(0)}(\hat{r}) = \hat{r} Y_{LM}(\hat{r}); \quad Y_{LM}^{(e)}(\hat{r}) = [L(L+1)]^{-1/2} \nabla Y_{LM}(\hat{r}); \\ Y_{LM}^{(m)}(\hat{r}) = [L(L+1)]^{-1/2} L Y_{LM}(\hat{r}),$$

где $\mathbf{L} = -i\mathbf{r} \times \nabla$; \mathbf{r} — вектор на единичной сфере. Эти векторные поля взаимно ортогональны, компонента с индексом 0 перпендикулярна сфере, а компоненты e и m тангенциальны.

Плоские волны поля излучения раскладывают по этим векторным сферическим гармоникам:

$$\varepsilon \exp(ikr) = 4\pi \sum_{L, M} [\varepsilon Y_{LM}^{(m)*}(\hat{k}) A_{LM}^{(m)}(k, \mathbf{r}) - \varepsilon Y_{LM}^{(e)*}(\hat{k}) A_{LM}^{(e)}(k, \mathbf{r})]; \\ A_{LM}^{(m)}(k, \mathbf{r}) = i^L [L(L+1)]^{-1/2} j_L(kr) L Y_{LM}(\hat{r}); \\ A_{LM}^{(e)}(k, \mathbf{r}) = i^L [L(L+1)]^{-1/2} k^{-1} \nabla \times L j_L(kr) Y_{LM}(\hat{r});$$

здесь $j_L(kr)$ — сферические функции Бесселя; величина A — соленоидальное решение векторного уравнения Гельмгольца $[\nabla^2 + k^2]A = 0$ с моментом количества движения L и четностью $\pi_e = (-1)^L$ для волн электрического типа и $\pi_m = (-1)^{L+1}$ для волн магнитного типа. Используя матрицы Дирака, волновые функции одноэлектронных состояний с определенным моментом количества движения можно

представить как

$$\Phi_k^\mu(\mathbf{r}) = \frac{1}{r} \begin{pmatrix} G(r) \chi_k^\mu \\ iF(r) \chi_{-k}^\mu \end{pmatrix}, \quad (15)$$

где

$$\chi_k^\mu(\hat{r}) = \sum_m C \left(l, \frac{1}{2}, \mu - m, m; j, \mu \right) Y_{l, \mu - m}(\hat{r}) \chi_{1/2}^m;$$

$\chi_{1/2}^m$ описывает спинор со спином $1/2$. Квантовые числа j и l выражаются как $j = |k| - 1/2$; $l = |k + 1/2| - 1/2$. Матричные элементы переходов между одночастичными состояниями имеют вид

$$\left. \begin{aligned} \langle j_1 m_1 | \alpha A_{LM}^{(e)} | j_2 m_2 \rangle &= -i^L (4\pi)^{-1/2} (2j_2 + 1)^{1/2} \times \\ &\times b(k_1, k_2, L) R_L(e) C(j_2 L m_2 M; j_1 m_1); \\ \langle j_1 m_1 | \alpha A_{LM}^{(m)} | j_2 m_2 \rangle &= -i^{L+1} (4\pi)^{-1/2} (2j_2 + 1)^{1/2} \times \\ &\times b(k_1, k_2, L) R_L(m) C(j_2 L m_2 M; j_1 m_1). \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

Величины $b(k_1, k_2, L)$ имеют вид

$$b(k_1, k_2, L) = (-1)^{j_2 + L + 1/2} [(2l_1 + 1)(2l_2 + 1)(2L + 1)/L(L + 1)]^{1/2} \times \\ \times \begin{Bmatrix} L & l_2 & l_1 \\ 1/2 & j_1 & j_2 \end{Bmatrix} \begin{pmatrix} L & l_2 & l_1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}; \quad (17)$$

C — коэффициенты Клебша — Гордана; скобки в (17) характеризуют соответствующие коэффициенты Рака и $3j$ — символы Вигнера.

В сферически симметричном потенциале интенсивность переходов между одночастичными состояниями электронов выражается через радиальные волновые функции [166]. Радиальные матричные элементы

$$R_L(m) = (k_1 + k_2) \int dr j_L(kr) (F_1 G_2 + G_1 F_2); \\ R_L(e) = \int \frac{dr}{kr} \left[(F_1 G_2 - G_1 F_2) L(L + 1) j_L(kr) + \right. \\ \left. + (k_2 - k_1) (F_1 G_2 + G_1 F_2) \left(r \frac{d}{dr} + 1 \right) j_L(kr) \right].$$

Матричные элементы отличны от нуля при выполнении условий $|j_1 - j_2| \leq L \leq j_1 + j_2$, сумма $l_1 + l_2 + L$ должна быть четной для электрических мультиполей и нечетной для магнитных. Если n_1 электронов находится в начальной подоболочке и $(2j_2 + 1 - n_2)$ вакансий в конечной подоболочке, интенсивность излучения, усредненная по магнитным моментам конечного состояния имеет вид [31, 164, 167—170]

$$\Gamma_{12} = 2\alpha\omega^2 [(2j_2 + 1 - n_2) n_1 / (2j_1 + 1)] \sum_L [f_L(m) + f_L(e)],$$

где

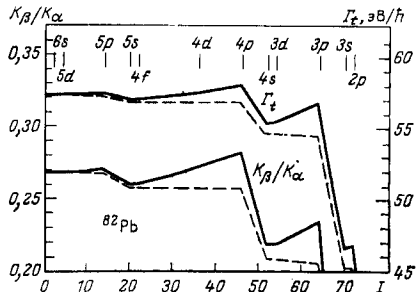
$$f_L(e) = \omega^{-1} (2j_1 + 1) b^2 (k_1, k_2, L) R_L^2(e);$$

$$f_L(m) = \omega^{-1} (2j_1 + 1) b^2 (-k_1, k_2, L) R_L^2(m).$$

Для учета эффектов электронного обмена необходимо провести релятивистские расчеты по методу самосогласованного поля и получить волновые функции, описывающие точнее начальное и конечное состояния электронов. Пренебрежение обменными эффектами при расчете отношения интенсивностей K_β/K_α , например, дает погрешность порядка 5% [165]. Однако если интересоваться только относительными изменениями интенсивности рентгеновского излучения, то

Рис. 15. Зависимость полной вероятности рентгеновских K -переходов Γ_4 и отношение вероятностей рентгеновских K_β - и K_α -переходов от ионизации внешних оболочек Pb [80]:

пунктир — результаты использования процедуры Ларкинса [162]; сверху указана степень ионизации, при которой удаляется электрон с указанной оболочки



эффектами электронного обмена можно пренебречь. Учет корреляционных эффектов в некоторых случаях дает существенный вклад в силы осцилляторов. Обзор применений методов теории возмущений к системам многих тел для расчетов вероятностей радиационных переходов дан в [171].

Интенсивности рентгеновских переходов в многократно ионизованных атомах. Развитие вычислительных машин и разработка программ для численных расчетов атомной структуры позволили учесть электронное взаимодействие и получить, таким образом, довольно точные расчетные результаты. В широких масштабах применяют релятивистские и нерелятивистские версии метода Хартри — Фока с обменным потенциалом Слетера [164, 165, 172—189]. Расчеты выхода флуоресценции высокоионизованных атомов проведены в [185, 186]. Для высокоионизованных атомных состояний к настоящему времени известно всего лишь несколько результатов.

Полная вероятность рентгеновских K -переходов и отношение интенсивностей K_β/K_α -линий как функции ионизации внешних оболочек Pb показаны на рис. 15 [80]. Расчет проведен, следуя Скофилду [31, 164], с использованием релятивистских волновых функций, которые рассчитаны по методу Дирака — Фока. Учтены все мультипольности излучения, эффекты запаздывания и влияние конечного размера ядра. Электронный обмен при расчете волновых функций начального и конечного состояний не учитывался, так как основное

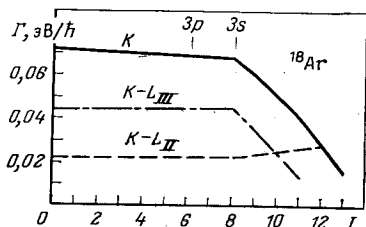


Рис. 16. Изменения полной вероятности K -переходов и вероятностей K_{α_1} ($K - L_{III}$)- и K_{α_2} ($K - L_{II}$)-переходов при ионизации внешней оболочки аргона, вычисленных для основных состояний ионов:

I — степень ионизации; сверху указаны полностью ободранные оболочки

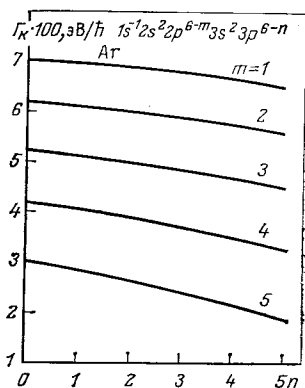


Рис. 17. Изменение полной вероятности рентгеновских K -переходов Ag при наличии дополнительных вакансий в $2p$ - и $3p$ -оболочках [97]

внимание обращали на изменение рассматриваемых параметров с увеличением степени ионизации. На рис. 15 хорошо видны эффекты перестройки атома после ионизации. Эти эффекты обнаруживаются в отличие от результатов, получающихся с использованием процедуры Ларкинса [162]. Результаты типичны для ионизации электронов из d - и f -оболочек. Эти электроны несущественны для радиационного снятия возбуждения K -вакансий, зато они сильно экранируют p -электроны, определяющие эмиссию квантов рентгеновского K -излучения. Изменения полной вероятности излучения для K -переходов и изменения вероятностей $K - L_{II}$ и $K - L_{III}$ (K_{α_2} и K_{α_1})-переходов при последовательной ионизации внешних электронов из атомной оболочки Ag показаны на рис. 16. При ионизации внешних электронов вероятности K_{α} -переходов и полная вероятность K -переходов изменяются несущественно. Влияет только ионизация электронов из L -оболочки. Влияние дополнительных вакансий во внутренних оболочках атома показано на рис. 17 на примере полной вероятности K -переходов при дополнительных вакансиях в $2p$ - и $3p$ -оболочках в основных состояниях ионов Ag [97]. Результаты на рис. 17 получены на основе волновых функций, рассчитанных по методу Хартри — Фока — Слетера. Дополнительные вакансии в $2p$ -оболочке гораздо сильнее влияют на вероятности рентгеновских K -переходов, чем вакансии в расположенных выше оболочках. Это соответствует распределению интенсивности внутри K -серии; K_{α} -переходы ($K - L_{II}$, L_{III}) — самые интенсивные. С удалением электронов из $2p$ -уровня отношение K_{β}/K_{α} заметно растёт, что объясняется уменьшением числа электронов, участвующих в K_{α} -переходах. Удаление электронов из расположенных выше уровней при сохранении числа электронов в $2p$ -уровне ведёт к уменьшению отношения K_{β}/K_{α} . Относительные интенсивности рентгеновских сателлитных линий определяются распределе-

нием атомов по возможным состояниям. Если система находится в динамическом равновесии и число атомов в различных состояниях одной и той же конфигурации одинаковое, то число квантов $n(f | ij)$ для переходов между всеми состояниями j с вакансией i в конфигурацию f составляет

$$n(f | ij) = \frac{\Gamma^R(f | ij)}{\Gamma(ij)} \left[P(ij) N_i + \sum_{kl > ij} W(ij | kl) N'(kl) \right],$$

где $\Gamma(ij)$ и $\Gamma^R(f | ij)$ — полные вероятности распада и радиационного распада конфигурации (ij) ; $P(ij)$ — относительная вероятность образования атомов с конфигурацией (ij) ; N_i — число атомов с вакансией, образующихся за счет прямой ионизации. Сумма в скобках учитывает образование атомов конфигурации (ij) из (kl) , где в относительной вероятности перехода $W(ij | kl)$ атомов конфигурации (kl) учитываются все радиационные и безызлучательные переходы, которые переводят конфигурацию (kl) в (ij) *.

3. ЭНЕРГИИ СВЯЗИ ЭЛЕКТРОНОВ ИОНИЗОВАННЫХ АТОМОВ

На рис. 1—7 даны примеры сдвигов энергии рентгеновских линий при ионизации атомной оболочки. Эти сдвиги возникают за счет уменьшения экранирования и связанного с ним роста энергии связи электронов. Энергия связи изменяется неодинаково для различных уровней. Энергетическое расстояние между электронными состояниями меняется, что проявляется в сдвигах энергии соответствующих рентгеновских переходов. В [100] по методу Дирака — Фока — Слетера рассчитаны энергии связи для всех уровней и всех степеней ионизации ксенона. В [101] эти величины рассчитаны для U. Сдвиги энергии связи для некоторых состояний электронов и степеней ионизации нептуния рассчитаны также по методу Дирака — Фока — Слетера в [189]. Для ионов неона соответствующие данные, полученные по методу Хартри — Фока, содержатся в [190]. Потенциалы ионизации внешнего электрона для всех основных состояний ионов до $Z = 103$ приведены в [191]. Экспериментальные значения потенциалов ионизации, полученные из анализа оптических спектров, приведены в [192—196]. Теоретические значения для первых 36 элементов, исправленные с учетом экспериментальных данных из [192—195], содержатся в [197].

Экспериментальные потенциалы ионизации [194, 195] сравниваются с расчетными в табл. 8. Расчет проведен по методу Дирака —

* Имеется много детальной информации об интенсивности радиационных переходов электронов внешних оболочек для нейтральных и низкоионизованных атомов. К сожалению, информации о влиянии кратности ионизации на радиационные переходы во внутренних оболочках атома очень мало. В этой области необходимы обширные теоретические и экспериментальные исследования, чтобы прояснить физическую картину явлений, интересных для диагностики термоядерной плазмы и астрофизических исследований.

Таблица 8. Сравнение экспериментальных значений потенциалов ионизации [194, 195] с рассчитанными по методу Дирака — Фока — Слетера

(I — степень ионизации; $E_{\text{экс}}$ — экспериментальные значения энергии; $E_{\text{ДФС}}$ — расчетные значения)

Кальций, $Z = 20$			Марганец, $Z = 25$		
I	$E_{\text{экс}}, \text{эВ}$	$E_{\text{ДФС}}, \text{эВ}$	I	$E_{\text{экс}}, \text{эВ}$	$E_{\text{ДФС}}, \text{эВ}$
0	6,1	5,4	0	7,4	7,2
1	11,9	11,7	1	15,6	14,9
3	67,3	66,7	6	119,3	117,5
5	108,8	104,1	13	404,0	404,3
7	147,6	145,7	14	435,3	437,8
9	211	212,7	15	1136,2	1129,8
11	657	657,3	21	1765,5	1784,2
13	848	802,6	23	8082,5	8122,5
15	974	961,4	24	8571,5	8575,6

Галлий, $Z = 31$			Свинец, $Z = 82$		
I	$E_{\text{экс}}, \text{эВ}$	$E_{\text{ДФС}}, \text{эВ}$	I	$E_{\text{экс}}, \text{эВ}$	$E_{\text{ДФС}}, \text{эВ}$
0	6,0	5,0	0	7,4	6,4
1	20,5	19,9	1	15,0	14,0
2	30,7	30,6	2	31,9	31,9
3	68	62,4	3	42,3	42,1
4	90	87,0	4	68,8	68,4

Фока — Слетера. Из таблицы видно, насколько точно можно определить потенциалы ионизации в рамках этого метода. Учет дополнительных поправок (корреляция электронов, кванто-электродинамические эффекты, см. разд. 1) увеличивает точность расчетов.

В [198] определены потенциалы ионизации химических элементов с порядковыми номерами 71—86 и 81—102 для электронов O - и P -уровней. Построена диаграмма энергии связи электронов K -, L -, M -, N -, O -, P -, Q -уровней для всех элементов периодической системы.

При ионизации электрона суммарный потенциал в атоме V_{HF} ($V_{HF} = V_C + V_S$, где V_C — кулоновский потенциал ядра; V_S — потенциал собственного поля электронов) изменяется; вклад V_S , как правило, уменьшается. Потенциал экранировки можно записать в виде [199]

$$V_S(\mathbf{r}) = \int \rho(\mathbf{r}') \frac{d^3r'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|},$$

где $\rho(\mathbf{r})$ — плотность зарядов электронов. Удаление электрона из атома ведет к изменению $\delta\rho(\mathbf{r})$ зарядовой плотности. Изменение

экранирования

$$\delta V_S(\mathbf{r}) = \int \delta \rho(\mathbf{r}') \frac{d^3 r'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}$$

Энергетический сдвиг соответствующего электронного уровня в первом порядке теории возмущений

$$\Delta E = \int \frac{\delta \rho(\mathbf{r}') \rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3 r' d^3 r.$$

Расчеты показывают [100, 101], что изменения энергии связи ΔE при ионизации одного валентного электрона имеют порядок 10 эВ. Результаты расчетов изменения энергии связи при ионизации валентного электрона показаны на рис. 18, из которого видно, что изменение энергии связи зависит от электронной конфигурации. Внутри каждого периода периодической таблицы сдвиги энергии связи электронов растут, так как заряд ядра растет, а электроны заполняют одну и ту же оболочку. Наименьшее изменение обнаруживают у щелочных металлов, а благородные газы с электронной конфигурацией ns^2np^6 имеют наибольшие изменения энергии связи. Для элементов одной главной группы изменение энергии связи уменьшается при переходе к высшим периодам. Объясняется это тем, что с ростом номера периода внешняя электронная оболочка находится дальше от ядра.

Для детальной демонстрации на рис. 19 показаны разности энергий связи для различных подоболочек нейтрального атома и некоторых ионов Nd. Обычно изменение энергии связи наибольшее для внутренних уровней, так как снятие экранирования здесь очень существенно. Удаление электронов с высокими моментами количества движения меньше влияет на экранирование электронов K -оболочки, чем на расположенные выше уровни. Следовательно, изменение энергии связи электронов K -оболочки с ростом ионизации может стать меньше, чем для расположенных выше уровней, что является причиной отрицательных сдвигов энергии рентгеновского излучения. Этот эффект проявляется только во внутренних оболочках, отрицательные сдвиги энергии рентгеновских переходов для M -серии не наблюдаются. Изменения энергии связи K -уровня благородных газов вплоть до Xe показаны на рис. 20. Большие изменения энергии связи наблюдаются при удалении электронов из ns -оболочек, что связано с concentra-

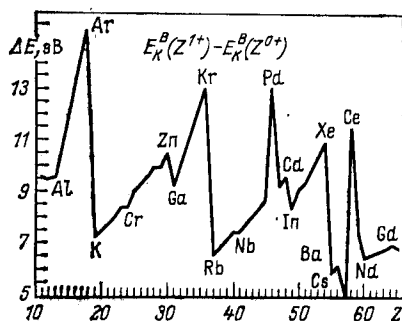


Рис. 18. Изменения энергии связи ΔE_K электронов K -оболочки при удалении одного валентного электрона, рассчитанные по методу Дирака — Фока — Слетера

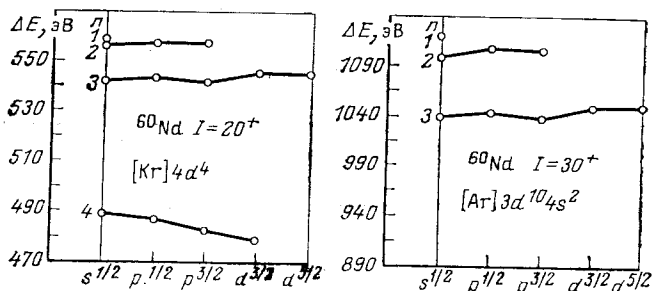


Рис. 19. Разности энергий связи нейтрального атома и ионов Nd. Расчеты проведены по методу Дирака — Фока — Слетера

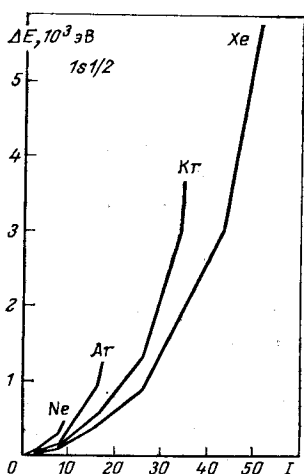


Рис. 20. Изменения энергии связи K-уровней благородных газов, вычисленные для основных состояний I ионов. Расчеты проведены по методу Дирака — Фока — Слетера

цией этих электронов вблизи ядра и сильным влиянием их на экранирование остальных электронов.

Численные значения первых потенциалов ионизации даны для всех элементов периодической системы в [95]. Представленная там информация получена главным образом в результате обработки серий оптических переходов, инициируемых различными источниками возбуждения. В настоящее время практически отсутствуют экспериментальные данные для различных зарядовых состояний ионов. Единственная возможность нахождения энергии связи электронов в широкой области состояний связана с расчетами по методу самосогласованного поля. Для точных расчетов энергии связи внутренних электронов необходимо учитывать эффекты магнитного взаимодействия, запаздывания и квантово-электродинамические поправки (см. разд. 1).

4. БЕЗЫЗЛУЧАТЕЛЬНЫЕ ПЕРЕХОДЫ

Значение безызлучательных переходов. Большинство работ по безызлучательным переходам относится к нейтральным атомам. Практический интерес до сих пор представляли процессы с небольшим числом вакансий в атомной оболочке. Безызлучательные переходы в основном используют для детального исследования волновых функций. Из-за большой чувствительности безызлучательных переходов к виду волновых функций получаемая информация служит

для улучшения существующих численных методов расчета волновых функций. Детальное знание вероятностей и энергии безызлучательных переходов необходимо для интерпретации большого числа измерений в ядерной и атомной физике. Особое значение имеет выход рентгеновской флуоресценции, по которому определяют сечение ионизации. Выход флуоресценции ω_i — вероятность того, что после ионизации в состоянии i эмиттируется квант рентгеновского излучения. Сечение ионизации σ_i^I для состояния i можно определить из полного сечения рентгеновского перехода σ_i^R или из сечения эмиссии оже-электронов σ_i^A :

$$\sigma_i^I = \sigma_i^R / \omega_i = \sigma_i^A / (1 - \omega_i).$$

Выход флуоресценции и вероятности процессов Оже и Костера — Кронига для нейтральных атомов даны в [51]. Значительный интерес представляют исследования безызлучательного процесса размножения вакансий, возникающих во внутренних оболочках атома, так называемых *каскадов Оже*. Эффект Оже во внутренней оболочке атома приводит к двукратной ионизации, последовательные безызлучательные переходы могут привести к многократной ионизации.

Выходы флуоресценции имеют большое значение во многих прикладных задачах, например в спектральном рентгеновском анализе (анализ химического состава в промышленности, медицине и геологии), в задачах радиационной защиты (описание процессов переноса фотонов на основе уравнения Больцмана и др.).

Существуют три основные возможности заполнения внутренних вакансий, сопровождающиеся эмиссией электронов.

Оже-эффект [149, 150] — заполнение внутренней вакансии с эмиссией электрона и переходы, в которых вакансия в одной оболочке атома ведет к двум вакансиям в одной или двух других главных оболочках.

В *переходах Костера — Кронига* [122] вследствие безызлучательного перехода одна из двух образующихся вакансий находится в другой подоболочке той же главной оболочки, где и первичная вакансия.

Сверхпереходы Костера — Кронига [176] соответствуют ситуации, когда первичная вакансия приводит к двум вакансиям в подоболочках одной главной оболочки.

Анализ существующего материала по оже-переходам показывает, что расчетные и экспериментальные данные находятся в удовлетворительном согласии. Расхождения между экспериментом и теорией в некоторых областях периодической системы элементов можно уменьшить дополнительным экспериментом или уточнением численных значений расчетных функций. О безызлучательных переходах в многократно ионизованных атомах экспериментальной информации почти нет, расчетных результатов тоже очень мало. В принципе интересные величины можно получить, взяв волновые функции из

самосогласованных расчетов и используя матричные элементы для безызлучательных переходов из [32]. В теории спутников и гиперспутников Оже до сих пор получено мало численных результатов. Известны измерения сложных оже-спектров при ион-атомных столкновениях [200, 201]. Обнаружено, что слабые по сравнению с главными оже-линиями спутники при электронном или фотонном возбуждении могут стать доминирующими линиями при ион-атомных столкновениях.

Далее дадим общую схему расчета энергии и интенсивности безызлучательных электронных переходов при наличии вакансий в конфигурации. Для иллюстрации значимости разных эффектов приводятся некоторые численные результаты.

Энергия безызлучательных переходов электронов в многократно ионизованных атомах. Как уже указывалось выше, экспериментальной информации об энергии линий безызлучательных переходов почти нет. Энергии соответствующих переходов определяются расчетным путем. Для оже-процесса ($W_i - X_j Y_k$) энергия перехода определяется выражением

$$E(W_i - X_j Y_k) = E_{\text{точн}}[W_i] - E_{\text{точн}}[X_j Y_k],$$

или

$$E(W_i - X_j Y_k) = \varepsilon_B^Z(W_i) - \varepsilon_B^Z(X_j) - \varepsilon_{Y_k}^Z[X_j],$$

или

$$E(W_i - X_j Y_k) = \varepsilon_B^Z(W_i) - \varepsilon_B^Z(Y_k) - \varepsilon_{X_j}^Z[Y_k],$$

где $\varepsilon_B^Z(X_i)$ определена формулой (12); $\varepsilon_{Y_k}^Z[X_j]$ — энергия связи электронов в подоболочке Y_k исходного атома с атомным числом Z , имеющего вакансию в подоболочке X_j .

Для определения энергии оже-переходов в атомах без дополнительных вакансий используют эмпирические и полуэмпирические правила [82], которые требуют знания энергий связи, участвующих в переходе электронов. Применение этой техники ограничено при определении энергии спутников тем, что в большинстве случаев соответствующие экспериментальные значения энергии связи электронов отсутствуют. Для определения энергии безызлучательных переходов часто используют релятивистские самосогласованные расчеты. Технике таких расчетов посвящены обзорные работы [32, 82].

В качестве примера на рис. 21 приведены энергетические сдвиги некоторых линий K -серий для основных состояний ионов Nd. Расчеты проведены по методу Дирака — Фока — Слетера. Заметим, что для переходов Оже и Костера — Кронига существуют энергетические ограничения. С ростом степени ионизации энергетика атомных уровней может так измениться, что разности энергий связи электронов, участвующих в переходе, не хватит для удаления дополнительного электрона [100].

Рис. 21. Зависимости энергетических сдвигов K -линий оже-переходов для Nd от числа внешних вакансий I , рассчитанные по методу Дирака — Фока — Слетера

Сверху указаны полностью ободранные оболочки

Расчеты показывают, что в отличие от переходов типа Костера — Кронига для оже-переходов K - и L -серий необходимо только заполнение электронами внешних орбиталей. Дополнительные внутренние вакансии сильно влияют на энергетику атомных оболочек и должны исследоваться специально в каждом конкретном случае.

Интенсивности безызлучательных переходов электронов в многократно ионизованных атомах. Основы квантово-механической трактовки безызлучательных переходов заложены Вентцелем [202]. Нерелятивистская вероятность перехода в единицу времени [203]

$$W_{fi} = 2\pi \left| \langle \psi_a \psi_b \left| \frac{1}{|r_1 - r_2|} \right| \psi_c \psi_d \rangle_A \right|^2, \quad (18)$$

где ψ_c — волновая функция непрерывного спектра; ψ_a , ψ_b и ψ_d — волновые функции связанных состояний. Индекс A указывает на то, что матричный элемент рассчитывается с антисимметричными волновыми функциями в начальном и конечном состояниях. Функция ψ_c нормируется на единицу.

Используя атомную единицу энергии $e^2/a_0 = 27,2116$ эВ и измеряя расстояния в радиусах Бора a_0 , формулу (18) запишем в виде

$$W_{fi} = 2\pi \frac{e^2}{\hbar a_0} \left| \langle \psi_i \left| \frac{1}{|r_1 - r_2|} \right| \psi_f \rangle_A \right|^2 = \frac{2\pi}{5} \left| \langle \psi_i \left| \frac{1}{|r_1 - r_2|} \right| \psi_f \rangle_A \right|^2.$$

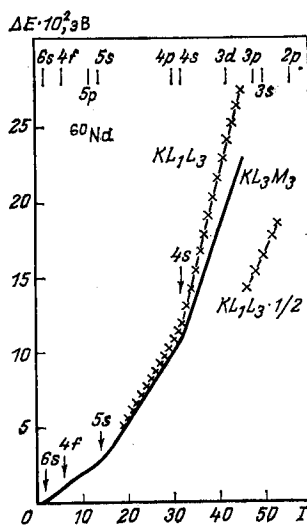
Атомная единица времени $\tau = \hbar a_0 / e^2 = \hbar^3 / m e^4 = 2,42 \cdot 10^{-17}$ с является единицей измерения вероятности переходов. Возбужденное состояние распадается с вероятностью $\sum_f W_{fi}$. Среднее время жизни

состояния $T = 1 / \sum_f W_{fi}$, и в соответствии с принципом неопределенности эффективная ширина линии $\Delta E = \hbar / \tau = \hbar \sum_f W_{fi}$. В релятивистском варианте расчета [204] формула (18) переписывается как

$$W_{fi} = 2\pi \left| \langle \psi_a \psi_b \left| V(12) \right| \psi_c \psi_d \rangle_A \right|^2.$$

Возмущающее взаимодействие представляется в зависящем от состояния виде [205] (в атомных единицах)

$$V_{\alpha} = (1 - \alpha_1 \alpha_2) \exp(i\omega r_{12}) / r_{12}, \quad (19)$$



где $\omega = |E_c - E_a|/c = |E_d - E_b|/c$. Величины $E_{a,b,c,d}$ — собственные энергии орбиталей a, b, c и d . Взаимодействие определяется обменом виртуальным фотоном между двумя электронами в квантовой электродинамике и включает взаимодействие Брейта и кулоновское взаимодействие. Выражение (19) справедливо только для электронных орбиталей в локальном потенциале (метод Дирака — Фока — Слетера). В модели Дирака — Фока нелокальное обобщение этого потенциала имеет вид [204]

$$V_{\omega}(12) = \frac{1}{r_{12}} - (\alpha_1 \alpha_2) \frac{\exp(i\omega r_{12})}{r_{12}} + (\alpha_1 \nabla_1) (\alpha_2 \nabla_2) \frac{\exp(i\omega r_{12}) - 1}{\omega^2 r_{12}} \quad (20)$$

в интегральном виде, предложенный Бете и Солпитером [206]. Первый член выражения (20) описывает кулоновское взаимодействие между зарядами, второй — запаздывающее взаимодействие между токами и третий учитывает поправку на запаздывание в кулоновском взаимодействии. Запаздывание учитывается скалярной функцией Грина $\exp(i\omega r_{12})/r_{12}$. Эффекты запаздывания пренебрежимо малы, если радиусы соответствующих атомных оболочек намного меньше длины волны $\lambda = 2\pi c/\omega$, что выполняется в большинстве случаев.

В релятивистском подходе рекомендуется учитывать jj -связи. Когда кулоновское взаимодействие доминирует, практические расчеты проводятся в нерелятивистском приближении. Чтобы оценивать влияние отдельных членов в (20) на точность расчетов, преобразуем (20) к виду [204]

$$V_{\omega}(12) = \frac{1}{r_{12}} - (\alpha_1 \alpha_2) \frac{1}{r_{12}} \left[\exp(i\omega r_{12}) \left(1 + \frac{i}{\omega r_{12}} - \frac{1}{\omega^2 r_{12}^2} \right) + \frac{1}{\omega^2 r_{12}^2} \right] + (\alpha_1 \mathbf{r}_{12}) (\alpha_2 \mathbf{r}_{12}) \frac{1}{r_{12}^3} \times \\ \times \left[\exp(i\omega r_{12}) \left(1 + \frac{3i}{\omega r_{12}} - \frac{3}{\omega^2 r_{12}^2} \right) + \frac{3}{\omega^2 r_{12}^2} \right].$$

В длинноволновом приближении

$$V_{\omega}(12) = \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{2r_{12}} [(\alpha_1 \alpha_2) + (\alpha_1 \mathbf{r}_{12}) (\alpha_2 \mathbf{r}_{12})/r_{12}^2] - \\ - \frac{2i}{3} \omega (\alpha_1 \alpha_2) + O(\alpha_1) (\alpha_2) (\omega r_{12})^2. \quad (21)$$

Для атомов с $Z < 40$ нерелятивистское рассмотрение с использованием кулоновского потенциала дает точность около 1%. Соответствующие результаты для внешних оболочек тяжелых элементов дают релятивистские расчеты с включением взаимодействия Брейта в диапазоне $40 \leq Z \leq 70$ [порядок $(Z^* \alpha)^2$ относительно кулоновского взаимодействия, Z^* — эффективный заряд]. Для элементов $70 \leq Z \leq 90$ следует учитывать третий член в (21), который дает поправку порядка $(Z^* \alpha)^3$. Если Z превышает 90, то необходимо учитывать полностью все члены в (20). Поправка здесь порядка $(Z^* \alpha)^4$.

Сателлитные линии в оже-спектрах впервые наблюдались в 1966 г. [207] и с тех пор широко исследуются. Примеры можно найти для Ne [208], Kr и Xe [209].

Метод расчетов вероятности оже-эффекта применим к атомам, содержащим различные распределения вакансий, т. е. существует принципиальная возможность расчетов многократно ионизованных

Таблица 9. Вероятности переходов (в атомных единицах) для оже-переходов аргона

Переход	m = 5		m = 4		m = 3		m = 2		m = 1	
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
2p-3s3s	17,2	21,8	18,3	21,8	19,9	21,8	21,9	21,8	23,9	21,8
2p-3s3p	291,1	293,9	252,0	234,6	209,2	175,8	152,9	117,0	83,8	58,5
2p-3p3p	735,7	870,7	500,7	522	285,7	261,8	108,3	87,3	0,0	0,0
Полная вероятность	1061,2	1186	770,0	778,2	514,3	459,8	283,0	226,1	107,8	80,3

Примечание. А-квантово-механические расчеты [210] для конфигураций $(1s^2 2s^2 2p^5 3s^2 3p^m 3d^1)$; В-расчетные значения для конфигураций $(1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^m)$ по методу Ларкинса [162].

ионов. Однако еще много надо сделать, чтобы получить полное представление о соответствующих величинах для различных конфигураций с вакансиями. В табл. 9 содержатся вероятности оже-переходов для различных конфигураций внешних вакансий Ar. Наряду с результатами, полученными по методу самосогласованного поля, приведены результаты, найденные по методу Ларкинса [162]. Результаты двух способов расчета разнятся на 25%.

Выходы флуоресценции К-оболочки Ar в присутствии дополнительных вакансий даны на рис. 22. Расчет волновых функций связанных состояний проводился по методу Хартри — Фока — Слетера. Применение более простой процедуры Ларкинса дает такое же качественное поведение выхода флуоресценции, но завышает результаты на 25%. Разница в результатах объясняется тем, что в приближенной процедуре Ларкинса не учитываются изменения энергии переходов и волновых функций для электронных дефектных конфигураций. Знание вероятностей оже-переходов в многозарядном атоме позволяет рассчитать соответствующие выходы флуоресценции и использовать их для определения сечений многократной ионизации атомов и ионов.

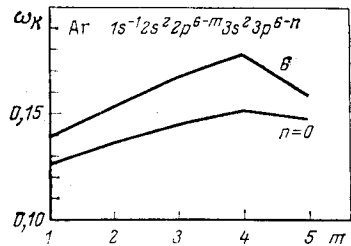


Рис. 22. Изменение выхода флуоресценции К-оболочки Ar для различных конфигураций вакансий [97]

5. ИОНИЗАЦИЯ АТОМОВ И ИОНОВ

Многokратную ионизацию наблюдают в соударениях частиц с атомами или ионами или в процессе перестройки атомных оболочек при заполнении внутренних вакансий. При соударении вероятно и мгновенное образование многократно ионизованного атома, и образование первичной вакансии, за которым следуют переходы Костера — Кронига и оже-каскады. Чтобы определить характерное время образования n -кратно заряженных положительных ионов, например, в интенсивных электронных пучках электронно-лучевых источников ионов [211] и в электронно-ионных кольцах коллективных ускорителей тяжелых ионов [13], необходимо знание сечений прямой и многократной косвенной ионизации. Анализ процесса ионизации атомов в источниках плазмы позволяет выбрать оптимальный режим работы этих установок.

Ионизация атомов легкими (электроны, γ -кванты) и тяжелыми частицами принципиально различна. Ионизацию легкими частицами характеризуют возникновением одной или нескольких первичных вакансий, при ионизации тяжелыми частицами распределение вакансий гораздо сложнее.

При соударениях атомов с тяжелыми частицами электроны выбиваются с определенной вероятностью из различных подоболочек атома и получается ион с определенной кратностью ионизации. Развитие процесса в направлении дальнейшей ионизации уже, как правило, невозможно. В ионных источниках типа электронно-лучевых или в электронных кольцах коллективного ускорителя тяжелых ионов ситуация меняется. Здесь ионизация развивается во времени. Достигаемая степень ионизации зависит от конкретных параметров источника и времени пребывания атома в ионизирующей среде. Поскольку этот процесс представляет большой интерес для ряда приложений, остановимся здесь на нем более подробно.

Ионизационные процессы при ион-атомных соударениях рассмотрены в [156]. Ионизацию внутренних оболочек за счет кулоновского взаимодействия с налетающими частицами рассчитывают в различных подходах. Наиболее важные методы приближенных расчетов кулоновских ионизационных процессов следующие:

а) приближение Борна плоских волн [212—215]; б) квазиклассическое приближение [216]; в) классическое приближение двух центров [217—222]. Области применения этих приближений детально обсуждены в [132]. Для $Z_1 \approx Z_2$ (Z_1 — атомный номер налетающей частицы; Z_2 — атомный номер атомов мишени) и малых скоростей налетающих частиц v_p по сравнению с орбитальной скоростью электрона v_e для описания ионизационных процессов во внутренних оболочках атома используется метод молекулярных орбиталей (МО-метод) [132]. Основной смысл этой модели состоит в том, что электрон из внутренних оболочек при взаимодействии перекрывающихся молекулярных орбиталей переходит в расположенные выше состоя-

ния. Такой процесс возможен только тогда, когда энергии связи соответствующих орбиталей совпадают или приблизительно равны. При медленных соударениях ($v_e \gg v_p$) сечение реакции по МО-модели на несколько порядков выше, чем сечение прямой кулоновской ионизации. По порядку величины сечение ионизации тяжелыми ионами составляет 10^4 — 10^7 б и меняется с атомным номером и энергией налетающей частицы. Для протонов и α -частиц сечение ионизации в зависимости от энергии налетающей частицы составляет 10^1 — 10^4 б.

Известны расчеты сечений ионизации атомов при соударении с релятивистскими [14, 15, 223, 224] и нерелятивистскими электронами [225—232]. Для релятивистских энергий электронов расчетов сравнительно мало, так как еще недавно основной интерес представляла нерелятивистская область энергий. До настоящего времени сечения ионизации ионов измеряли в основном с помощью метода пересекающихся электронного и ионного пучков [233]. Этот метод характеризуется хорошим энергетическим разрешением при низкой зарядности ионов. Поэтому исследовали лишь процессы с участием двух-, трехзарядных ионов [234, 235]. Исследование высокозарядных ионов с использованием ионного источника типа Пеннинга проведено Грандалом в 1979 г. [236, 237]. Измерить сечения ионизации ионов высоких зарядностей удалось Е. Д. Донцу и др. [238, 239] на базе электронно-лучевого источника [240—242].

Большинство расчетов в нерелятивистской области энергий электронов проводится по классической формуле для сечения ионизации Томсона [243]:

$$\sigma(E) = 6,5 \cdot 10^{-14} \sum_j \frac{n_j}{I_j E} \left(1 - \frac{I_j}{E}\right),$$

где $\sigma(E)$ — полное сечение ионизации, см²; E — энергия столкновения, эВ; n_j — число электронов в оболочке j ; I_j — энергия связи в этой оболочке, эВ.

С развитием квантовой механики было выяснено поведение сечения ионизации при высоких энергиях. Зависимость сечения от энергии имеет вид $\lg(E)/E$. Для определения сечений ионизации с учетом энергии связи электронов и правильным асимптотическим поведением широко применяют полуэмпирическую формулу Лотца [228, 244]

$$\sigma(E) = 4,5 \cdot 10^{-14} \sum_j \frac{n_j}{I_j E} \ln \left(\frac{E}{I_j}\right). \quad (22)$$

Формула пригодна для ионов с зарядом, большим +3. Для ионов с зарядом не менее 3 формула (22) дает самые близкие к экспериментальным результаты, но это хорошее совпадение ничем принципиально не обосновано и имеет, по-видимому, случайный характер. Самое корректное описание ионизации электронным ударом дает метод Кулона — Борна [245, 246]. Амплитуду перехода Борна рассчиты-

вают как интеграл от произведения волновых функций начальных и конечных состояний и потенциала взаимодействия системы. Трудности и дополнительные приближения связаны с выбором конкретного вида волновых функций и учетом обменного взаимодействия. Соответствующие расчеты проведены лишь для водородоподобных ионов [226, 245] и некоторых случаев, интересных для сравнений результатов эксперимента и теории.

Сечение ионизации, полученное по методу Кулона — Борна с учетом обмена [231, 247—250] для водородоподобных ионов до конфигураций с $4f$ -подоболочками, имеет вид

$$\sigma(E) = \pi a_0^2 \sum_j \left(\frac{n}{Z_{\text{эф}}(j)} \right)^2 \frac{I_H}{I_j} \frac{n_j}{\mu_j} \left[A_j \ln \mu_j + D_j \left(1 - \frac{1}{\mu_j} \right)^2 + \left(\frac{c_j}{\mu_j} + \frac{d_j}{\mu_j^2} \right) \left(1 - \frac{1}{\mu_j} \right) \right]; \quad (23)$$

здесь n — главное квантовое число уровня j ; $I_H = 13,6$ эВ; $\mu_j = E/I_j$; $Z_{\text{эф}}(j)$ — эффективный заряд ядра исходного иона; A_j, D_j, c_j и d_j — численные коэффициенты, приведенные в [231, 247—249]. Формула (23) физически самая содержательная, однако она хуже формулы Лотца (22) согласуется с экспериментальными данными. Результаты экспериментов с пересекающимися пучками указывают на то, что (23) не точна, когда существенную роль играет процесс возбуждение — автоионизация. Учет оценочного вклада этого процесса позволяет подправить (23).

Расчеты по методу Бургесса [250, 251] дают лучшее совпадение с экспериментом для одно- и двухзарядных ионов, чем эмпирические формулы [252]. В методе Бургесса учитывают обменное взаимодействие соударения с большими значениями прицельного параметра. В будущем особое внимание необходимо уделить разработке моделей, учитывающих процесс возбуждение — автоионизация. Сечения ионизации ионов релятивистскими электронами практически неизвестны. Этой проблеме посвящены несколько работ [14, 15, 223, 224, 253—254] в связи с разработкой ускорителей тяжелых ионов. В [224, 253] даны оценки сечения ионизации электронов внутренних оболочек на основе одночастичной модели [255]. Сечения ионизации содержат вклады от прямой ионизации и оже-переходов. Проведенные расчеты только ориентировочные, однако они позволяют оценить сечения ионизации для различных Z и степеней ионизации атома, что необходимо при создании источников ускорителей тяжелых ионов.

Салоп [14, 15] рассчитал полные сечения ионизации и сечения многократной ионизации благородных газов вплоть до Хе. Полные сечения ионизации рассчитаны в приближении Бете — Борна [203, 256].

Процессы перестройки атомной оболочки при наличии внутренних вакансий приводят к эмиссии одного или нескольких электронов в оже-переходах или эффекте встряски. Для вакансий в (n, l) -подоболочке можно определить вероятность эмиссии j электронов, включая первичный, $S_{nl}^I(j)$. Если предположить, что перестройка при образовании вакансии и переходе электрона на высший уровень такая же, как и при прямой ионизации, то вероятность эмиссии электронов при возбуждении

$$X_{nl}^I(j) = S_{nl}^I(j+1) / \sum_{k=2}^m S_{nl}^I(k), \quad j > 0,$$

где m — максимально возможное число электронов, которое можно удалить из иона. Сечение многократной ионизации при образовании иона с зарядом $I_F = I + j$ из иона с зарядом I в результате электрон-ионного столкновения есть

$$\sigma^M(I, I_F) = \sum_{nl} \sigma_{nl}^C(I) S^I(j) + \sum_{nl} \sigma_{nl}^A(I) X_{nl}^I(j),$$

где $\sigma_{nl}^C(I)$ — сечение ионизации ионов в зарядовом состоянии I электронами для прямых переходов в непрерывный спектр; $\sigma_{nl}^A(I)$ — соответствующее сечение для возбуждения электронов.

Экспериментальная информация о функциях S_{nl}^I и X_{nl}^I почти полностью отсутствует. Единственные экспериментальные результаты получены Карлсоном и др. [257]. Относительные доли ионов, образующихся при фотоионизации нейтральных атомов благородных газов, показаны на рис. 23. Детальная оценка функций S_{nl}^I и X_{nl}^I описывается в [14, 15].

Заметим, что для ионов с низкой зарядностью сечения j -кратной ионизации могут превышать сечения прямой ионизации. Поведение сечений многократной ионизации демонстрируется для криптона в табл. 10.

Таблица 10. Сечения j -кратной ионизации ионов заряда I криптона электронами с энергией 20 МэВ [14] (в см^2)

I	$j = 1$	2	3	4	5	6
0	9,14 (—19)	3,03 (—19)	1,18 (—19)	2,36 (—20)	4,44 (—21)	1,27 (—21)
1	1,81 (—19)	1,71 (—19)	1,11 (—19)	2,05 (—20)	3,88 (—21)	1,21 (—21)
2	9,70 (—20)	1,47 (—19)	9,81 (—20)	1,85 (—20)	3,53 (—21)	1,16 (—21)
3	9,60 (—20)	1,34 (—19)	8,00 (—20)	1,68 (—20)	3,27 (—21)	1,11 (—21)
4	1,87 (—19)	9,98 (—20)	3,72 (—21)	3,34 (—21)	—	—
5	2,09 (—19)	5,44 (—20)	3,09 (—21)	—	—	—
6	2,00 (—19)	4,36 (—20)	2,88 (—21)	—	—	—

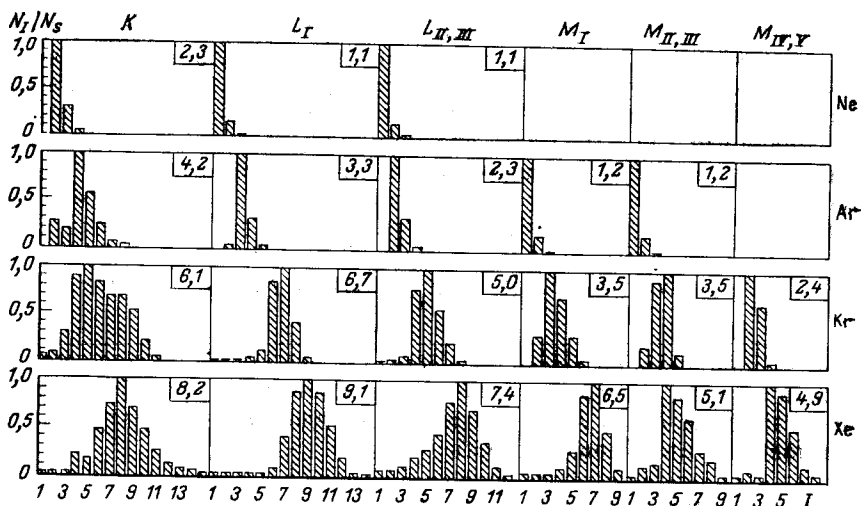


Рис. 23. Относительные доли ионов, образующихся при ионизации фотонами из различных подоболочек атомов благородных газов [257]: средний заряд указан в верхнем правом угле; I — степень ионизации

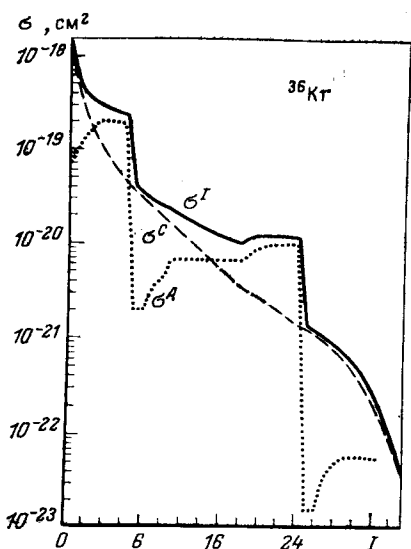


Рис. 24. Сечение ионизации Kr электронами с энергией 20 МэВ для основных состояний иона:

σ^I — полное сечение ионизации; σ^C — сечение прямой ионизации; σ^A — сечение ионизации электронов за счет безызлучательных процессов; I — степень ионизации

Результаты расчета по методу Салопа демонстрируются на рис. 24 (для Kr). Видно, что вклад в сечение ионизации безызлучательных процессов в некоторых диапазонах кратности ионизации атома превышает вклад прямой ионизации.

Сечение прямой ионизации рассчитывается с использованием водородоподобных волновых функций в [258] и в обобщенной модели Колбенстведта [223]. Обе работы дают значения сечений, превышающие результаты Салопа. Судить о точности расчетов трудно

из-за недостатка экспериментального материала.

Поскольку до сих пор почти нет экспериментальной информации о сечениях ионизации высокоионизованных атомов, трудно сделать выводы, которые стимулировали бы теорию к усовершенствованию существующих приближенных методов расчета.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Бурное развитие ускорителей тяжелых ионов и связанных с ними источников тяжелых ионов, разработка основ управляемого термоядерного синтеза и прогресс в космических исследованиях настоятельно требуют знания структуры высокоионизованных ионов и процессов в атомных оболочках таких ионов. Необходимо знать изменения параметров радиационных и безызлучательных процессов, энергетической структуры атомной оболочки и сечения ионизации с увеличением степени ионизации атомов.

В настоящее время экспериментальной информации о высокоионизованных атомах почти нет. В литературе есть лишь потенциалы ионизации для внешних электронов легких ионов и некоторых слабо ионизованных тяжелых ионов [196—200] и известны энергетические сдвиги характеристического рентгеновского излучения для ряда химических соединений и для атомов с дополнительными вакансиями во внутренних оболочках. За исключением исследований для некоторых ионов и определенных распределений вакансий, для большого числа конфигураций с вакансиями экспериментальная информация практически полностью отсутствует.

Чтобы получить представление об изменении и порядке величины существенных параметров для различных состояний атома при наличии вакансий, до сих пор в большинстве случаев используются расчеты структур и процессов. Результаты, найденные расчетным путем, не проверены экспериментально. Наше знание о процессах и структурах высокоионизованных атомов получено из моделей, разработанных, как правило, на основе анализа процессов в нейтральных или слабоионизованных атомах. Поэтому наряду с совершенствованием существующих алгоритмов и моделей необходимо провести эксперименты по исследованию структуры многозарядных ионов и взаимодействия в них. Полезным инструментом для этого являются такие уникальные источники многозарядных ионов, как электронно-ионные кольца коллективного ускорителя тяжелых ионов, электронно-лучевые источники и некоторые другие установки. Использование таких источников позволит провести систематические исследования ионов различных элементов в большом диапазоне зарядностей.

В заключение автор выражает признательность проф. Г. Музиолу и доктору Э. А. Перельштейну за полезные обсуждения во время подготовки рукописи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. IAEA Advisory Group Meeting on Atomic and Molecular Data for Fusion, Held at the UKAEA Culham Laboratory, Abingdon, U.K., 1—5 November 1976; Proc. Issued as Technical Document IAEA-199, 1977; Phys. Reports, 1978, v. 37, No. 2.
2. Second Technical Committee Meeting on Atomic and Molecular Data for Fusion. Fontenay-aux-Roses, 19—22 Mai 1980, France; Proc. Issued in Physica Scripta, 1981, v. 23, No. 2.

3. Palumbo D.— *Physica Scripta*, 1981, v. 23, p. 69.
4. Neupert W.M.— *Ann. Rev. Astron. Astrophys.*, 1969, v. 7, p. 121.
5. Blake R.L. e.a.— *Astrophys. J.*, 1965, v. 142, p. 1.
6. Fritz G. e.a.— *Astrophys. J.*, 1967, v. 148, p. L133.
7. Blake R.L., Houser L.L.— *Astrophys. J.*, 1967, v. 149, p. L133.
8. Acton L.W.— *Nature*, 1965, v. 207, p. 737.
9. Gabriel A.H., Jordan C., Jordan Mon. *Notices Royal Astron. Soc.*, 1969, v. 145, p. 241.
10. Serlemitsos P.J. e.a.— *Astrophys. J.*, 1973, v. 184, p. L1.
11. Саранцев В. П., Перельштейн Э. А. Коллективное ускорение ионов. М., Атомиздат, 1979.
12. Zschornack G., Müller G., Musiol G.— *Nucl. Instr. Methods*, 1980, v. 173, p. 457.
13. Лемани Д. и др.— Препринт, ОИЯИ, 9-10744, 1977.
14. Salop A.— *Phys. Rev. A*, 1973, v. 8, p. 3032.
15. Salop A.— *Phys. Rev.* 1974, v. A9, p. 2496.
16. Herman F., Skillman S. *Atomic Structure Calculations*. Prentice Hall. Englewood Cliffs, New Jersey, 1963.
17. Liberman D.A., Waber J.T., Cromer D.T.— *Comp. Phys. Commun.*, 1971, v. 2, p. 107.
18. Rosen A., Lindgren I.— *Phys. Rev.*, 1968, v. 176, p. 114.
19. Lu C.C. e.a.— *Atomic Data Tables*, 1971, v. 3, p. 1.
20. Fraga S., Karwowski J., Saxena K.M.S. *Handbook of Atomic Data*. N.Y. Elsevier Scientific Publishing Company, 1976.
21. Froese-Fischer C.— *Comp. Phys. Commun.*, 1978, v. 14, p. 145.
22. Coulthard M.A.— *Proc. Phys. Loc. L.*, 1967, v. 91, p. 44.
23. Smith F.C., Johnson W.R.— *Phys. Rev.*, 1967, v. 160, p. 136.
24. Mann J.B.— *J. Chem. Phys.*, 1969, v. 51, p. 841.
25. Desclaux J.P., Mayers D.F., O'Brien F.— *J. Phys. B*, 1971, v. 4, p. 631.
26. Lindgren I., Rosen A.— *Case Stud. At. Phys.*, 1974, v. 4, p. 93.
27. Desclaux J.P.— *Comp. Phys. Commun.*, 1975, v. 9, p. 31.
28. Grant I.P. e.a.— *Comp. Phys. Commun.*, 1980, v. 21, p. 207.
29. Slater J.C.— *Phys. Rev.*, 1951, v. 81, p. 385.
30. McKenzie B.J., Grant I.P., Norrington P.H.— *Comp. Phys. Commun.*, 1980, v. 21, p. 233.
31. Scofield J.H. *Radiative Transitions*. In: *Atomic Inner-Shell Processes Vol. 1*. N.Y. a.o. Academic Press, 1975, p. 265.
32. McGuire E.J. Auger and Coster-Kronig Transitions.— In: *Atomic Inner-Shell Processes*. Vol. 1. N.Y. a.o., Academic Press, 1975, p. 293.
33. Madison D.H., Merzbacher E. *Theory of Charged-Particle Excitation*.— In: *Atomic Inner-Shell Processes*. Vol. 1. N.Y. a.o., Academic Press, 1975, p. 2.
34. Hylleraas E.A.— *Z. Phys.*, 1929, Bd 54, S. 347.
35. Pekeris C.L.— *Phys. Rev.*, 1958, v. 112, p. 1649.
36. Hartree D.R.— *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, 1927, v. 24, p. 89.
37. Харгри Д. Расчеты атомных структур. Пер. с англ. М., Изд-во иностр. лит., 1960.
38. Slater J.C. *Quantum Theory of Atomic Structure*. Vols I and II. N.Y., McGraw-Hill, 1960.
39. Grant I.P.— *Adv. Phys.*, 1970, v. 19, p. 747.
40. Froese C.— *Can. J. Phys.*, 1963, v. 41, p. 1895.
41. Mayers D.F., O'Brien F.— *J. Phys. B*, 1968, v. 1, p. 145.
42. Rothaan C.C.J.— *Rev. Mod. Phys.*, 1951, v. 23, p. 69.
43. Rothaan C.C.J.— *Rev. Mod. Phys.*, 1960, v. 32, p. 179.
44. Rothaan C.C.J., Bagus P.S.— *Methods Computat. Phys.*, 1963, v. 2, p. 47.
45. Clementi E.— *IBM J. Res. Develop. Suppl.*, 1965, v. 9, p. 2.
46. Huzinaga S.— *J. Chem. Phys.*, 1965, v. 42, p. 1293.
47. Eissner W., Jones M., Nussbaumer H.— *Comp. Phys. Commun.*, 1974, v. 8, p. 270.
48. Grant I.P.— *Comp. Phys. Commun.*, 1979, v. 17, p. 149.

49. Condon E.U., Shortley G.H. *The Theory of Atomic Spectra*. L. and N.Y., Cambridge Univ. Press, 1935.
50. Blume M., Watson R.E. *Proc. Roy. Soc. London. A*, 1962, v. 270, p. 127.
51. Bambynek W.B. e.a.— *Rev. Mod. Phys.*, 1972, v. 44, p. 716.
52. Swirles B.— *Proc. Roy. Soc. London A*, 1935, v. 152, p. 625.
53. Swirles B.— *Proc. Roy. Soc. London A*, 1936, v. 157, p. 680.
54. Dirac P.A.M.— *Proc. Roy. Soc. London*, 1928, v. 117, p. 610.
55. Dirac P.A.M.— *Proc. Roy. Soc. London*, 1928, v. 118, p. 351.
56. Darwin C.G.— *Proc. Roy. Soc. London*, 1928, v. 118, p. 654.
57. Grant I.P.— *Proc. Roy. Soc. London*, 1965, v. 86, p. 523.
58. Kim Y.K.— *Phys. Rev.*, 1967, v. 154, p. 17.
59. Kim Y.K.— *Phys. Rev.*, 1967, v. 159, p. 190.
60. Kohn W., Sham L.J.— *Phys. Rev. A*, 1965, v. 140, p. 1133.
61. Cowan R.D. e.a.— *Phys. Rev.*, 1966, v. 144, p. 5.
62. Herman F., Van Dyke J.P., Ortenburger I.P.— *Phys. Rev. Lett.*, 1969, v. 22, p. 807.
63. Gaspar R. *Acta Phys. Acad. Sci. Hung.*, 1954, v. 3.
64. Slater J.C., Johnson K.H.— *Phys. Rev. B*, 1972, v. 5, p. 844.
65. Wilson T.M., Wood J.M., Slater J.C.— *Phys. Rev. A*, 1970, v. 2, p. 620.
66. Gopinathan M.S., Whitehead M.A., Bogdanovic R.— *Phys. Rev. A*, 1976, v. 14, p. 1.
67. Liberman D.A., Cromer D.T., Waber J.T.— *Phys. Rev. A*, 1965, v. 137, p. 27.
68. Cowan R.D., Mann J.B.— In: *Atomic Physics 2*. N.Y., Plenum Press, 1971, p. 215.
69. Cromer D.T., Liberman D.A.— *J. Chem. Phys.*, 1970, v. 53, p. 1891.
70. Bhalla C.P.— *Nucl. Instrum. Methods*, 1970, v. 90, p. 149.
71. Walker T.E.H., Waber J.T.— *J. Phys. B*, 1974, v. 7, p. 674.
72. Latter R.— *Phys. Rev.*, 1955, v. 99, p. 510.
73. Huang K. e.a. *Atomic Data and Nucl. Data Tables*, 1976, v. 18, p. 243.
74. Hartree D.R.— *Rep. Progr. Phys.*, 1948, v. 11, p. 113.
75. Williams A.O.— *Phys. Rev.*, 1940, v. 58, p. 723.
76. Desclaux J.P.— *Atomic Data and Nucl. Data Tables*, 1973, v. 12, p. 311.
77. Bearden J.A., Burr A.F.— *Rev. Mod. Phys.*, 1967, v. 39, p. 125.
78. Mayers D.F.— *Proc. Roy. Soc. London A*, 1957, v. 241, p. 93.
79. Tucker T.C. e.a.— *Phys. Rev.*, 1968, v. 174, p. 118.
80. Arndt E., Hartmann E., Zschornack G.— *Phys. Lett. A*, 1981, v. 83, p. 164.
81. Таблицы физических величин. Справочник. М., Атомиздат, 1976.
82. Larkins F.P. *Transition Energies*.— In: *Atomic Inner-Shell Processes*. Vol. 1. N.Y. a.o., Academic Press, 1975, p. 377.
83. Koopmans T.— *Physica*, 1933, v. 1, p. 104.
84. Desiderio A.M., Johnson W.R.— *Phys. Rev. A*, 1971, v. 3, p. 1267.
85. Coulson C.A., Gianturco F.A.— *J. Phys. B*, 1968, v. 1, p. 605.
86. Larkins F.P.— *J. Phys. B*, 1971, v. 4, p. 1.
87. Larkins F.P.— *J. Phys. B*, 1973, v. 6, p. 14.
88. Larkins F.P.— *J. Phys. B*, 1973, v. 6, p. 2450.
89. Watson R.L., Jenson F.E., Chiao T.— *Phys. Rev. A*, 1974, v. 10, p. 1230.
90. Liberman D.A.— *Phys. Rev.*, 1968, v. 171, p. 1.
91. Sham L.J., Kohn W.— *Phys. Rev.*, 1966, v. 145, p. 561.
92. Liberman D.A.— *Phys. Rev. B*, 1970, v. 2, p. 244.
93. McGilp J.F., Weightman P.— *J. Phys. B*, 1980, v. 13, p. 1953.
94. Kauffman R.L. e.a.— *Phys. Rev. Lett.*, 1973, v. 31, p. 621.
95. Радциг А. А., Смирнов Б. Н. Справочник по атомной и молекулярной физике. М., Атомиздат, 1980.
96. Matthews D.L., Johnson B.M., Moore C.F. *Atomic Data and Nucl. Data Tables*, 1975, v. 15, p. 41.
97. Bhalla C.P.— *Phys. Rev. A*, 1973, v. 8, p. 2877.
98. Beetz H.D. e.a.— In: *Proc. Intern. Conf. Inn. Shell. Ioniz. Phenomena*

Future Appl., Atlanta, 1973, US At. Energy Comm. Rep. N CONF-720404, Oak Ridge, Tennessee, 1973, p. 1374.

99. Zschornack G. Preprint JINR, E7-82-375, 1982.
100. Зиберт Х. У. и др.— Оптика и спектроскопия, 1977, т. 42, с. 1012.
101. Щорнак Г. и др.— Оптика и спектроскопия, 1979, т. 47, с. 430.
102. Lind A.E., Lundquist O.— Ark. Mat. Fys., 1924, Bd 18, S. 3.
103. Сумбаев О. И., Мезенцев А. Ф.— ЖЭТФ, 1965, т. 50, с. 859.
104. Gokhale B.G., Chesler R.B., Boehm F.— Phys. Rev. Lett., 1967, v. 18, p. 957.
105. Lee P.L., Boehm F., Vogel P.— Phys. Rev. A, 1973, v. 9, p. 614.
106. Dyson N.A. X-Rays in Atomic and Nuclear Physics. L., Longman Group Limited, 1973.
107. Boehm F. Isotope Shifts, Chemical Shifts and Hyperfine Interactions. In: Atomic Inner-Shell Processes. Vol. I. N.Y. a.o. Academic Press, 1975, p. 411.
108. Петрович Е. В. и др.— ЖЭТФ, 1969, т. 55, с. 745.
109. Петрович Е. В. и др.— ЖЭТФ, 1971, т. 61, с. 1756.
110. Lee P.L., Seltzer E.C., Boehm F.— Phys. Lett., 1972, v. 29.
111. Siegbahn M., Stenstrom W.— Phys. Z., 1946, Bd 17, S. 48, 318.
112. Coster D.— Phil. Mag., 1922, v. 43, p. 1070, 1088.
113. Richtmyer F.K., Richtmyer R.D.— Phys. Rev., 1929, v. 34, p. 574.
114. Stenstrom W.— Ann. der Physik, 1918, Bd 57, S. 347.
115. Hjalmar E.— Z. Physik, 1920, Bd 1, S. 439.
116. Hirsh F.R., Jr.— Phys. Rev., 1931, v. 38, p. 914.
117. Wentzel G.— Z. Physik, 1921, Bd 6, S. 437.
118. Wentzel G.— Z. Physik, 1925, Bd 31, S. 445.
119. Druyvesteyn M.J.— Z. Physik, 1927, Bd 43, S. 707.
120. Ray B.B.— Phil. Mag., 1929, v. 8, p. 772.
121. Kennard E.H., Ramberg E.G.— Phys. Rev., 1934, v. 46, p. 1040.
122. Coster D., Del Kronig R.— Physica, 1935, v. 13.
123. Hirsh F.R., Jr.— Phys. Rev., 1936, v. 50, p. 191.
124. Cauchois Y., Senemaud C. Wavelengths of X-Ray Emission Lines and Absorption Edges. Oxford, Pergamon Press, 1979.
125. Beyer H.F. GSI-Report 79-6, Darmstadt, 1979.
126. Åberg T. X-Spectra and Electronic Structure of Matter. V.I. München, 1973, p. 1.
127. Åberg T. Two Photon Emission, the Radiative Auger Effect and the Double Auger Process.— In: Atomic Inner-Shell Processes. Vol. I. N.Y. a.o., Academic Press, 1975, p. 353.
128. Bloch F.— Phys. Rev., 1935, v. 48, p. 187.
129. Meisel A., Leonhard G., Szargan R. Röntgenstrahlen und chemische Bindung. Leipzig, Geest und Portig, 1977.
130. Barinski R.L., Nefedow W.I. Röntgenspektroskopische Bestimmung der Atomladungen in Molekülen. Leipzig, Geest und Portig, 1969.
131. Valasek J.— Phys. Rev., 1937, v. 52, p. 250; 1938, v. 53, p. 274.
132. Åberg T.— See [98], p. 1509.
133. Carlson T.A. e.a.— Phys. Rev., 1968, v. 169, p. 27.
134. Carlson T.A., Nestor C.W., Jr.— Phys. Rev. A, 1973, v. 8, p. 2887.
135. Åberg T.— Phys. Rev. A, 1971, v. 4, p. 1735.
136. Carlson T.A., Moddeman W.E., Krause M.O.— Phys. Rev. A, 1970, v. 5, p. 1406.
137. Krause M.O.— J. Phys. (Paris) C, 1971, v. 32, p. 4—67.
138. Krause M.O., Carlson T.A., Dismukes R.D.— Phys. Rev., 1968, v. 170, p. 37.
139. Chang T. N., Ishihava T., Poe R.T.— Phys. Rev. Lett., 1971, v. 27, p. 838.
140. Krause M.O.— See [98], p. 1586.
141. Wuilleumier F., Krause M.O. X-Ray Spectra and Structure of Matter. Vol. I, München, 1973, p. 397.
142. Nigam A.N., Mathur R.B.— See [98], p. 1698.
143. Chadwick J.— Phil. Mag., 1912, v. 24, p. 594.

144. Chadwick J.— Phil. Mag., 1913, v. 25, p. 193.
145. Russel A.S., Chadwick J.— Phil. Mag., 1914, v. 27, p. 112.
146. Thomson J.J.— Phil. Mag., 1914, v. 28, p. 620.
147. Meitner L.— Z. Phys., 1922, Bd 9, S. 131.
148. Robinson H.— Proc. Roy. Soc. London A., 1923, v. 104, p. 455.
149. Auger P.— J. Phys. Radium, 1925, v. 6, p. 205.
150. Auger P.— Ann. Phys. (Paris), 1926, v. 6, p. 183.
151. Burch D., Wilets L., Meyerhof W.E.— Phys. Rev. A, 1974, v. 9, p. 1007.
152. Mokler P.H., Folkman F. X-Ray Production in Heavy Ion-Atom Collisions.— In: Structure and Collisions of Ions and Atoms. Berlin a.o., Springer Verlag, 1978, p. 201.
153. Slater J.C.— Phys. Rev., 1930, v. 36, p. 57.
154. Watson R.L. e.a.— Phys. Rev. A, 1977, v. 15, p. 914.
155. Richard P.— Ion-Atom Collisions.— In: Atomic Inner-Shell Processes. Vol. I. N.Y. a.o., Academic Press, 1975, p. 74.
156. Richard P.— In: Scientific and Industrial Applications of Small Accelerators. Publ. № 76 CH 1175-9 NPS. N.Y., IEEE, 1976, p. 293.
157. Wölfli W. e.a. Proc. of the Sec. Intern. Confer. on Inner-Shell Ioniz. Phenomena Invited Papers. Freiburg, Invited Papers, 1976, p. 272.
158. Condon E.U., Shortley G.H. The Theory of Atomic Spectra. L. and N.Y. Cambridge Univ. Press, 1957.
159. Shore B.W., Menzel D.H. Principles of Atomic Spectra. N.Y., Wiley, 1968.
160. Mizushima M. Quantum Mechanics of Atomic Spectra and Atomic Structure. N.Y., Benjamin, 1970.
161. Соболев И. И. Введение в теорию атомных спектров. М., Наука, 1977.
162. Larkins F.P.— J. Phys. B, 1971, v. 4, p. 129.
163. Moszkowski S.A. Theory of Multipole Radiation.— In: Alpha-, Beta- and Gamma-Ray Spectroscopy. Amsterdam, North-Holland Publ. Co. vol. II, 1965, p. 863.
164. Scofield J.H.— Phys. Rev., 1969, v. 179, p. 9.
165. Scofield J.H.— Phys. Rev. A, 1974, v. 9, p. 1401.
166. Rose M.E. Multipole Fields. N.Y., Wiley, 1955.
167. Babushkin F.A.— Acta Physica Polon., 1964, v. 25, p. 749.
168. Бабушкин Ф. А.— Оптика и спектроскопия, 1965, т. 19, с. 3.
169. Бабушкин Ф. А.— Оптика и спектроскопия, 1965, т. 19, с. 879.
170. Babushkin F.A.— Acta Physica Polon., 1967, v. 31, p. 459.
171. Kelly H.P. Many-Body Perturbation Approaches to the Calculation of Transition Probabilities.— In: Atomic Inner-Shell Processes. Vol. I. N.Y. a.o., Academic Press, 1975, p. 331.
172. McGuire J.C.— Phys. Rev., 1969, v. 185, p. 1.
173. McGuire J.C.— Phys. Lett. A, 1970, v. 33, p. 288.
174. McGuire J.C.— Phys. Rev. A, 1970, v. 2, p. 273.
175. McGuire J.C.— Phys. Rev. A, 1971, v. 3, p. 587.
176. McGuire J.C.— Phys. Rev. A, 1972, v. 5, p. 1043.
177. McGuire J.C.— Phys. Rev. A, 1972, v. 6, p. 851.
178. Walters D.L., Bhalla C.P.— Atomic Data, 1971, v. 3, p. 301.
179. Walters D.L., Bhalla C.P.— Phys. Rev. A, 1971, v. 3, p. 1919.
180. Walters D.L., Bhalla C.P.— Phys. Rev. A, 1971, v. 4, p. 2164.
181. Bhalla C.P.— Phys. Rev. A, 1970, v. 2, p. 2575.
182. Bhalla C.P.— J. Phys. B, 1970, v. 3, p. 916.
183. Bhalla C.P.— Phys. Rev. A, 1972, v. 6, p. 1409.
184. Bhalla C.P.— Phys. Lett. A, 1973, v. 45, p. 19.
185. Bhalla C.P., Hein M.— Phys. Rev. Lett., 1973, v. 30, p. 39.
186. Rosner H.R., Bhalla C.P.— Z. Phys., 1970, Bd 231, S. 347.
187. Lu C.C., Malik F.B., Carlson T.A.— Nucl. Phys. A, 1971, v. 175, p. 289.
188. Manson S.T., Kennedy D.J.— Atomic Data Nucl. Data Tables, 1974, v. 14, p. 111.
189. Walen R.J., Brianson C., Valadares M.— See [98], p. 1906.

190. Matthews D.L., Johnson B.M., Moore C.G.— Atomic Data Nucl. Data Tables, 1975, v. 15, p. 41.
191. Carlson T.A. e.a.— Atomic Data, 1970, v. 2, p. 63.
192. Moore C.E. Atomic Energy Levels. Vol. I. Circular of the NBS-467, 1949.
193. Moore C.E. Atomic Energy Levels. Vol. II. Circular of the NBS-467, 1952.
194. Moore C.E. Atomic Energy Levels. Vol. III. Circular of the NBS-467, 1958.
195. Moore C.E. Ionization Potentials and Ionization Limits Derived from Analyses of Optical Spectra. NSRDS-NBS 34, Washington D.C., U.S. Government Printing Office, 1970.
196. Сприганов А. Р., Светицкий Н. С. Таблицы спектральных линий нейтральных и ионизованных атомов. М., Атомиздат, 1966.
197. Kelly R.L., Harrison D.E., Jr.— Atomic Data, 1971, v. 3, p. 177.
198. Рычков В. П.— Журн. общей химии, 1979, т. XLIX, с. 2161.
199. Alder K., Baur G., Raff U.— Helv. Physica Acta, 1972, 45, p. 765.
200. Ogurtsov G.N.— Rev. Mod. Phys., 1972, v. 44, p. 1.
201. Rudd M.E.— See [98], p. 1485.
202. Wentzel G.— Z. Physik, 1927, Bd 43, S. 524.
203. Mott N.F., Massey H.S.W. The Theory of Atomic Collisions. L., N.Y., Oxford Univ. Press, 1965.
204. Huang K.N.— J. Phys. B, 1978, v. 11, p. 787.
205. Moller C.— Z. Phys., 1931, Bd 70, S. 786.
206. Bethe H.A., Salpeter E.E. Quantum Mechanics of One- and Two-Electron Atoms. Berlin, Springer Verlag, 1957.
207. Körber H., Mehlhorn W.— Z. Phys., 1966, Bd 191, S. 217.
208. Krause M.O. e.a.— Phys. Lett. A, 1970, v. 31, p. 81.
209. Werme L.O., Bergmark T., Siegbahn K.— Physica Scripta, 1972, v. 6, p. 141.
210. Bhalla C.P., Walters D.L.— See [98], p. 1572.
211. Блининов Н. М. и др. ОИЯИ, 9-124-09, 1979.
212. Henneberg W.— Z. Phys., 1933, Bd 86, S. 592.
213. Merzbacher E., Lewis H.W.— In: Handbuch der Physik. Bd 34. Berlin Springer Verlag, 1958, S. 166.
214. Khandelwal G.S., Merzbacher E.— Phys. Rev., 1966, v. 151, p. 12.
215. Khandelwal G.S., Choi B.H., Merzbacher E.— Atomic Data, 1969, v. 1, p. 103.
216. Bang J., Hansteen J.M.— Kgl. Dan. Vidensk. Selsk. Mat.— Phys. Medd., 1959, v. 31, p. 13.
217. Gryzinski M.— Phys. Rev. A, 1965, v. 138, p. 305, 322, 336.
218. Gerjuoy E.— Phys. Rev., 1966, v. 148, p. 54.
219. Garcia J.D., Gerjuoy E., Wekler J.— Phys. Rev., 1968, v. 165, p. 66.
220. Garcia J.D.— Phys. Rev. A, 1970, v. 1, p. 280, 1402.
221. Garcia J.D.— Phys. Rev. A, 1971, v. 4, p. 955.
222. Vriens L.— Proc. Roy. Soc. Lond., 1966, v. 90, p. 935.
223. Зиберт Х.-У. и др. ОИЯИ, P9-10497, 1976.
224. Hahn Y.— Phys. Rev. A, 1976, v. 13, p. 1326.
225. Powell C.J.— Rev. Mod. Phys., 1976, v. 48, p. 33.
226. Rudge M.R.H., Schwartz S.B.— Proc. Phys. Soc. London, 1966, v. 88, p. 563, 579.
227. Lotz W.J.— Opt. Soc. Am., 1967, v. 57, p. 873.
228. Lotz W.J.— Z. Phys., 1968, Bd 216, S. 341.
229. Stingl E.— J. Phys. B, 1972, v. 5, p. 1160.
230. Moores D.L.— J. Phys. B, 1978, v. 11, p. 403.
231. Golden L.B., Sampson D.H.— J. Phys. B, 1977, v. 10, p. 2229.
232. Peach G.— J. Phys. B, 1971, v. 4, p. 1670.
233. Хасгед Д. Физика атомных столкновений. Пер. с англ. М., Мир, 1965, с. 337.
234. Aitken K.L., Harrison M.F.A.— J. Phys. B, 1971, v. 4, p. 1176.

235. Martin S.O., Peart B., Dolder K.T.— J. Phys. B, 1968, v. 1, p. 577.
 236. Grandall D.H. e.a. ORNL/TM-7020, 1979.
 237. Grandall D.H.— Physica Scripta, 1981, v. 23, p. 153.
 238. Донец Е. Д., Овсянников В. П.— ОИЯИ, P7-10780, 1977.
 239. Донец Е. Д., Овсянников В. П.— ОИЯИ, P7-80-404, 1980.
 240. Донец Е. Д., Овсянников В. П.— ОИЯИ, P7-9799, 1976.
 241. Донец Е. Д., Пикин А. И.— ЖЭТФ, 1976, т. 70, с. 2025.
 242. Донец Е. Д., Пикин А. И.— ЖЭТФ, 1975, т. 45, с. 2373.
 243. Thompson J.J.— Philos. Mag., 1912, v. 23, p. 449.
 244. Lotz W.— Z. Phys., 1969, Bd 220, S. 466.
 245. Базылев В. А., Чибисов М. И.— Препринт, ИАЭ-3125, 1979.
 246. Базылев В. А., Чибисов М. И.— Препринт, ИАЭ-3152, 1979.
 247. Sampson D.H., Golden L.B.— J. Phys. B, 1978, v. 11, p. 541.
 248. Golden L.B., Sampson D.H., Omidvar K.— J. Phys. B, 1978, v. 11, p. 3235.
 249. Moores D.L., Golden L.B., Sampson D.H.— J. Phys. B, 1980, v. 13, p. 385.
 250. Burgess A.— In: Proc. of the 3rd Intern. Conf. on the Phys. of Electr. and Atomic Collisions. London. Amsterdam, North-Holland Publ. Comp., 1963, p. 237.
 251. Burgess A.— In: Proc. of the Symp. of Atomic Coll. Proc. in Plasmas, Culham. A.E.R.E. Report No 4818, 1964.
 252. Burgess A. e.a.— Monthly Notices Roy. Astron. Soc., 1977, v. 179, p. 275.
 253. Hahn Y., Watson K.M.— Phys. Rev. A, 1974, v. 7, p. 491.
 254. Szydlak P.P., Green A.E.S.— Phys. Rev. A, 1974, v. 9, p. 1885.
 255. Green A.E.S., Sellin D.L., Zachor A.S.— Phys. Rev., 1969, v. 184, p. I.
 256. Bethe H.— Ann. der Phys., 1930, Bd 5, S. 325.
 257. Carlson T.A., Hunt W.E., Krause M.O.— Phys. Rev., 1966, v. 151, p. 41.
 258. Omidvar K., Khateeb A.H.— J. Phys. B, 1972, v. 6, p. 1507.