

7. Образование отрицательных ионов и процессы с их участием

7.1 Формирование отрицательных ионов

Отрицательные ионы (ОИ) образуются присоединением дополнительного электрона к нейтральному атому. Основная причина связывания электрона – поляризационное притягивающее взаимодействие: под влиянием заряда электрона происходит перераспределение заряда в атомах, т.е. их поляризация, возникает дипольный момент атома, в поле которого и находится дополнительный электрон. В простейшем случае это поле на больших расстояниях от атома описывается статическим поляризационным потенциалом вида [1]

$$V(r) = -\frac{\alpha}{2r^4} \quad (7.1)$$

где α - статическая дипольная поляризуемость атома (см. раздел 4.11). Вблизи атома, при $r \rightarrow 0$, потенциал (7.1) носит сингулярный характер и неправильно описывает поведение реального потенциала. ХФ потенциал тоже носит характер притяжения, но он короткодействующий, и его силы в ряде случаев, к примеру, в атомах щелочноземельных элементов, оказывается недостаточно для образования отрицательного иона. Чтобы избавиться от нефизической сингулярности в (7.1) и в то же время описать основное состояние ОИ с помощью одночастичного уравнения Шредингера, приходится использовать потенциалы более сложного вида с набором феноменологических параметров.

С теоретической точки зрения наличие поляризационного потенциала есть проявление чисто корреляционных эффектов, поскольку в формировании этого потенциала участвуют многие электроны атома, по крайней мере, все электроны наружных оболочек. Поляризационное взаимодействие при этом описывается собственно – энергетической частью одночастичной функции Грина $\Sigma = \Sigma(\vec{r}, \vec{r}', E)$ (см раздел 6.1) и определяется теми же диаграммами (6.4), что и при электронном рассеянии. При определении поляризационного взаимодействия в основном состоянии вместо налетающего электрона в (6.4) подставляется состояние дырки – электрона в основном состоянии.

Для вычисления $\Sigma(\vec{r}, \vec{r}', E)$ используется как обычно базис хартри - фоковских волновых функций. В рамках приближения ХФ связанного состояния ОИ обычно не существует, в том смысле, что полная ХФ энергия ОИ, как правило, больше суммы

энергии нейтрального атома и покоящегося электрона на бесконечности. Тем не менее, основное состояние ОИ с числом электронов более одного в наружной оболочке может быть вычислено в рамках ХФ и определены ХФ собственные волновые функции и одночастичные энергии электронов. Так же могут быть вычислены волновые функции возбужденных состояний, среди которых, как правило, нет связанных состояний, а только функции сплошного спектра. Это позволяет использовать стандартный полный набор ХФ функций для определения матричных элементов и амплитуд, используемых затем для вычисления $\Sigma(\vec{r}, \vec{r}', E)$.

Идейной основой подхода, позволяющего определять *энергию сродства* (т.е. энергию связи) и волновую функцию дополнительного электрона с учетом поляризационного взаимодействия, является использование уравнения Дайсона, которое в применении к атомам представляется в виде (6.5). Конкретные методы расчета были развиты в ряде публикаций [2–5]. Собственные волновые функции дополнительного электрона $\psi(\vec{r})$ и его энергия связи E находятся из уравнения:

$$H^{(0)}(\vec{r})\psi(\vec{r}) + \int \Sigma_E(\vec{r}, \vec{r}')\psi(\vec{r}')d\vec{r}' = E\psi(\vec{r}) \quad (7.2)$$

где $H^{(0)}$ – статический ХФ гамильтониан атома (см (3.1)). Собственно-энергетическая часть $\Sigma_E(\vec{r}, \vec{r}') = \Sigma(\vec{r}, \vec{r}', E)$, входящая в (7.2) как зависящий от энергии нелокальный потенциал, вычисляется отдельно. Уравнение (7.2) описывает динамическое поляризационное взаимодействие рассматриваемого электрона и электронов атома. Для численных расчетов неизвестную волновую функцию $\psi_\lambda(\vec{r})$ можно представить в виде разложения по базису ХФ функций гамильтониана $H^{(0)}$ $\phi_\nu(\vec{r})$:

$$\psi_\lambda(\vec{r}) = \sum_\nu C_\nu \phi_\nu(\vec{r}) \quad (7.3)$$

Тогда проблема определения собственной энергии E_λ и волновой функции $\psi_\lambda(\vec{r})$ сводится к нахождению собственных векторов матрицы:

$$E_\nu \delta_{\nu\nu'} + \langle \nu | \Sigma_E | \nu' \rangle, \quad (7.4)$$

где матрица собственной энергии должна быть сосчитана при энергии $E = E_\nu$ и где $\phi_\nu = |\nu\rangle$. Расчет поляризационного потенциала $\Sigma_E(\vec{r}, \vec{r}')$ во втором порядке теории возмущений (т.е. учет диаграмм (6.4)) и дальнейшее нахождение собственных векторов и чисел матрицы (7.4) позволяет получать энергии электронного сродства с точностью до 10% [5].

Поскольку устойчивые ОИ образуются атомами, обладающими большой поляризуемостью, то, как правило, такими являются атомы с незаполненными оболочками. До сравнительно недавнего времени считалось, что отрицательных ионов, образованных путем присоединения электрона к атому с заполненными оболочками, не существует [1]. Однако в 80-х годах был обнаружен целый ряд таких ОИ: Pd^- (электронная структура наружных оболочек - $4d^{10}5s$) и щелочноземельные ОИ Ca^- , Sr^- , Ba^- , Ra^- (с электронной структурой ns^2np) с очень малыми энергиями связи (см. к примеру [6,7]). Как отмечалось выше, в рамках ХФ дополнительный электрон вообще не связывается атомом с заполненными оболочками. В этом случае полный набор ХФ волновых функций образуется волновыми функциями основного состояния нейтрального атома и волновыми функциями сплошного спектра для дополнительного электрона с данным орбитальным квантовым числом l (определяемыми в поле этого нейтрального атома как в случае рассеяния электронов на атомах, глава 6). С помощью этих функций также рассчитываются матричные элементы $\langle v | \Sigma_E | v' \rangle$ во втором порядке теории возмущений и находятся новые собственные вектора и собственные значения матрицы (7.4). В случае, когда имеется связанное состояние ОИ, при диагонализации матрицы (7.4) получаем новое отрицательное значение энергии электрона, которое и определяет энергию сродства, и его волновую функцию.

Учет многоэлектронных эффектов – поляризационного взаимодействия – с помощью уравнения (7.2) позволил получить удовлетворительное согласие с экспериментальными энергиями сродства для атомов щелочноземельных элементов Ca^- , Sr^- , Ba^- [4,5]. Точность метода уравнения Дайсона определяется точностью вычисления поляризационного потенциала $\Sigma_E(\vec{r}, \vec{r}')$. Так, расчет последнего во втором порядке теории возмущений по взаимодействию налетающего электрона с атомом (6.4) дает несколько завышенную величину притяжения, и как следствие, при подстановке в уравнение (7.2) получаются большие значения энергий связи по сравнению с экспериментальными. В частности, в рамках этого метода стабильный ОИ получается также у атома Yb [8], который, однако, экспериментально не обнаружен.

Указанный метод развивался и в других работах, в направлении уточнения потенциала $\Sigma_E(\vec{r}, \vec{r}')$ и учета релятивистских эффектов (см. к примеру [9]).

7.2 Фотоотрыв электронов из наружных оболочек

Многоэлектронные эффекты в ОИ часто более существенны, чем в нейтральных атомах, поскольку взаимодействие между внешними электронами проявляется относительно сильнее из-за более полного, чем в нейтральном атоме, экранирования кулоновского поля ядра. Поэтому уже все ранние расчеты сечения фотоотрыва электронов от ОИ в той или иной степени учитывали влияние поляризационного потенциала (см. ссылки в книге [1]). Основная качественная особенность фотоотрыва электронов от ОИ по сравнению с фотоионизацией нейтрального атома состоит в том, что в ОИ сечение на пороге ионизации равно нулю и возрастает с увеличением энергии фотона ω по закону Вигнера [10]

$$\sigma_{nl \rightarrow \varepsilon l'} \sim (\omega + E_{nl})^{l'+\frac{1}{2}} \quad (7.5)$$

где (E_{nl}, l) и (ε, l') суть энергия и орбитальный момент электрона в основном и конечном состояниях, соответственно. Эта особенность является следствием того, что при фотоотрыве от ОИ улетающий электрон движется в поле нейтрального атома в отличие от фотоионизации нейтрального атома, где фотоэлектрон движется в кулоновском поле остатка. Хотя зависимость (7.5), как оказалось, проявляется лишь очень близко от порога, этот закон очень важен с практической точки зрения, поскольку с его помощью можно точно определить на эксперименте значения электронного сродства. С ростом энергии фотона ω сечение фотоотрыва быстро достигает максимума и затем падает с дальнейшим увеличением энергии. Таким образом, за исключением узкой околопороговой области качественно поведение сечения фотоотрыва от ОИ становится подобным атомной: фотоионизации, поэтому те же многоэлектронные эффекты, которые были описаны в Главах 4 и 5, оказываются большими. Коллективная природа процесса фотоотрыва может только усиливаться за счет более сильной экранировки центрального поля ядра.

Расчеты сечений фотоотрыва и угловых распределений фотоэлектронов для ряда отрицательных ионов ($\Gamma, Ag^-, Pd^-, He^-, C^-, B^-, Si^-, Na^-, Ge^-, Cr^-, Ca^-, Sr^-, Ba^-,$ см. обзоры [11–13]) показали, что многоэлектронные эффекты в наружных оболочках, учитываемые в ПСФО, играют качественно аналогичную роль, как и при фотоионизации нейтральных атомов, а количественно эти корреляции даже более значительны. Ниже приводятся примеры расчетов для некоторых ионов.

7.2.1. Отрицательные ионы с заполненными оболочками.

Результаты первых вычислений [14–17] показали, что многоэлектронные корреляции в ПСФО играют очень важную роль, качественно подобную той, которую они играют в нейтральных атомах. В фотоотрыве электронов от наружных многоэлектронных оболочек ОИ наиболее существенны внутриоболочечные корреляции, что наиболее ярко проявляется в ОИ элементов 7-ой группы.

Галогены образуют ОИ с заполненными наружными np^6 оболочками и имеют наибольшие энергии связи, варьирующиеся от 2.8 эВ для At^- до 3.62 эВ для Cl^- . Основное состояние этих ионов может быть получено в приближении ХФ, поскольку дополнительный электрон “садится” в оболочку, где уже имеются 5 электронов. Поэтому вычисление сечений фототрыва можно проводить по обычной схеме учета многоэлектронных корреляций как это делалось для атомов благородных газов в главе 4.

На рис.7.1 представлены результаты расчетов сечения фототрыва $5p^6$ электронов от ОИ йода. Видно, что результаты, полученные в ПСФО [14,15], существенно отличаются от сечений фотоотрыва, рассчитанных в рамках полуэмпирической модели [18] и в приближении ХФ в двух формах дипольного оператора, длины и скорости (4.3).

Так же как и в нейтральных атомах межоболочечное взаимодействие проявляется наиболее сильно, когда фотоотрыв электронов происходит из малоэлектронных оболочек, окруженных многоэлектронными оболочками с интенсивными дипольными переходами. Так, электроны $5s^2$ оболочки ОИ йода также полностью коллективизируется под воздействием электронов окружающих ее $5p^6$ и $4d^{10}$ оболочек [14], как и $5s^2$ электроны атома Хе. На рис.7.2 показано парциальное сечение фотоотрыва $5s^2$ оболочки ОИ йода, полученное в рамках одночастичного приближения и с учетом влияния окружающих оболочек. Околопороговый максимум появляется благодаря воздействию $5p^6$ электронов, а широкий последующий максимум после минимума - воздействию $4d^{10}$ электронов. Учет статической перестройки, проведенный в рамках релятивистского ПСФО [19], уменьшает влияние наружных $5p^6$ электронов и величину порогового максимума в сечении. После минимума результаты двух вычислений практически совпадают. Однако отметим, что обобщенное приближение ПСФО, учитывающее эффекты статической перестройки, было разработано для учета релаксации остова при фотоионизации промежуточных и внутренних оболочек, и его применение к наружным оболочкам не является вполне

оправданным, поскольку этот метод существенно переоценивает роль релаксации остова.

Для атомов 1-ой группы ОИ образуются присоединением дополнительного электрона к ns оболочке. Для атомов щелочных металлов (Li, Na, K, Rb, Cs) энергии сродства меньше 1 эВ, при этом структура наружных оболочек имеет вид: $\dots(n-1)p^6ns^2$. ОИ элементов Cu, Ag, Au имеют электронную структуру: $\dots(n-1)d^{10}ns^2$ и энергии связи выше 1 эВ. Различие в структуре, связанное с отсутствием и появлением d^{10} электронов, и энергии связи определяет различное влияние межоболочечного воздействия на наружные ns^2 электроны.

При фототрыве наружных ns^2 электронов от ОИ щелочных металлов помимо внутриоболочечных и межоболочечных корреляций весьма существенно проявляются поляризационные эффекты [20]. Вообще вычисления сечений фотоотрыва из наружных оболочек ОИ щелочных металлов проводились в рамках различных методов. Одним из наиболее точных является расчет, проведенный в рамках модели, объединяющей метод сильной связи и многоконфигурационное приближение ХФ [21]. Благодаря поляризационному взаимодействию вылетающего электрона с нейтральным остовом появляются резонансные особенности (особенности Базя-Вигнера, называемые *каспами* [ЛЛ]) в сечениях фотоотрыва на пороге открытия нового, дополнительного канала реакции.

На рис. 7.3 представлены результаты вычислений сечения фотоотрыва $3s^2$ электронов от ОИ натрия [15,20,21] Как видно из рисунка, приближение ПСФО существенно меняет величину ХФ сечения, что свидетельствует о роли внутриоболочечных корреляций. Влияние более глубокой $2p^6$ оболочки в этой области менее существенно в силу ее отдаленности по энергии связи. Однако из сравнения кривых 3 и 4 на рис.7.3 можно судить о роли взаимодействия вылетающего электрона с нейтральным атомом. Поляризационные поправки, учитываемые по теории возмущений (учет диаграмм (6.4)), приводят к увеличению максимального значения сечения на пороге и обострению околопорогового резонанса. Более аккуратный учет поляризационного взаимодействия в рамках метода сильной связи [21] описывает «касп» в окрестности 2.5-2.7 эВ - резонансное поведение сечения фотоотрыва $3s$ электрона на пороге возбуждения второго $3s$ электрона в состояние $3p^2P$ Na.

Аналогичные многочастичные эффекты проявляются в процессах фотоотрыва от других ОИ щелочных металлов (см обзоры [11,12]). Фотоотрыв от наружных ns^2

оболочек ОИ Cu, Ag, Au изучен теоретически и экспериментально не столь подробно как в случае ОИ щелочных металлов. Вычисления сечения фотоотрыва $5s^2$ оболочки Ag^- в рамках ПСФО [15] дают мощный резонанс формы сразу за порогом ионизации. Для описания экспериментальных данных [22] по сечению фотоотрыва $4s$ электронов от Cu^- оказалось также необходимым учитывать поляризационные эффекты [23]. Однако, таких характерных особенностей, как каспы, для этих ОИ обнаружено не было.

7.2.2. Отрицательные ионы с одним электроном сверх заполненных оболочек.

После того как в 80-х годах был обнаружен целый ряд ОИ с одним электроном сверх заполненных оболочек, таких, как Pd^- ($4d^{10}5s^2S$) и Ca^- , Sr^- , Ba^- , Ra^- (с электронной структурой ns^2np^2P) [6,7] с очень малыми энергиями связи, были проведены вычисления сечений фотоотрыва наружных электронов от этих ОИ. Волновая функция дополнительного сверх заполненных оболочек электрона вычислялась в рамках метода уравнения Дайсона (7.2) [4,5]. Основное состояние этих ионов получалось добавлением волновой функции этого электрона к ХФ волновым функциям нейтрального атома. Волновые функции возбужденных состояний определялись в приближении ХФ в “замороженном” поле полученного ОИ. Затем учитывались многоэлектронные эффекты в приближении ПСФО (см. [11-13,17,24]).

На рис. 7.4 показано сечение фотоотрыва наружных $5s$ электронов от Pd^- . На пороге получаем типичный максимум – резонанс формы, обусловленный $5s \rightarrow \epsilon p$ переходом. Видно также, сечение $5s$ фотоотрыва подвержено сильному влиянию внутренней $4d^{10}$ оболочки, хотя вклад самой оболочки в сечение у порога фотоотрыва невелик [5].

Аналогичные поляризационные максимумы в сечении фотоотрыва, обусловленные резонансами в сечении упругого рассеяния фотоэлектрона в поле нейтрального атома, были предсказаны и в сечениях фотоотрыва наружных np электронов от ОИ щелочноземельных элементов [11,24]. На рис. 7.5 представлены результаты вычислений сечения фотоотрыва наружного $4p$ электрона Ca^- , полученные различными методами [24-26]. После обычного максимума на пороге в сечении имеется минимум, положение которого весьма чувствительно к учету многоэлектронных эффектов. Если волновые функции вылетающего электрона определять в приближении ХФ, то минимум сечения располагается при существенно больших энергиях фотона. Только учет поляризационного взаимодействия между

фотоэлектроном и атомным остатком приводит к более правильному его положению, наблюдаемому на эксперименте [27-29]. Последующий широкий резонанс обусловлен влиянием внутренних $4s$ электронов на сечение фотоотрыва $4p$.

Более сильные корреляционные эффекты должны проявляться в ОИ Sr^- и Ba^- , как показывают вычисления в рамках метода уравнения Дайсона [11,24].

7.2.3. Отрицательные ионы с открытыми np и nd оболочками.

Для отрицательных ионов с числом электронов более одного в незаполненных оболочках чрезвычайно важны интерференционные эффекты, обусловленные межоболочечным взаимодействием. В частности, эти эффекты связаны с переходами электронов из внутренних оболочек на вакантные места в открытой оболочке. Взаимодействие каналов реакции удобнее всего проводить в рамках ПСФО, однако поляризационные эффекты также во многом играют решающую роль в процессе фотоотрыва.

Используя описанную выше методику расчетов и применяя её к ОИ с наружной полузаполненной подоболочкой (см. раздел 4.4), были предсказаны резонансные особенности в отрицательных ионах с наружными ns^2np^3 подоболочками [15,16,30–32]: C^- , Si^- , Ge^- , Sn^- . Эти особенности связаны с возможностью переходов электронов внутренних ns^2 оболочек на вакантные места в незаполненной np^3 оболочке. В нейтральных атомах с той же структурой внешних оболочек $ns^2np^3 \rightarrow ns^1np^4$ переходы, обладающие большой силой осцилляторов, лежат в дискретном спектре возбуждений, и они также оказывают сильное влияние на сечение фотоионизации np^3 ([33] и раздел 4.4). В ОИ обычно не существует дипольных дискретных возбуждений, поэтому переходы происходят в сплошной спектр возбуждений $ns^2np^3 \rightarrow ns^1np^3\epsilon p$. Однако парциальное сечение перехода $ns \rightarrow \epsilon p$, полученного в приближении ХФ, имеет мощный резонанс сразу за порогом ns оболочки, что есть проявление возбуждения “квазидискретного” или автоотрывного уровня “ ns^1np^4 ”, т.е. уровня, реально лежащего в сплошном спектре. Сильное межоболочечное взаимодействие, полученное в рамках ПСФО между ns^2 и np^3 , приводит к интерференции между переходами из этих оболочек и соответствующей особенности в спектре фотоотрыва.

На рис.7.6. показано сечение фототрыва $3p^3$ электронов от ОИ Si^- . Вычисления проводились в рамках спин - поляризованного варианта ПСФО, описанного в разделе 4.4. Учет взаимодействия только в рамках $3p^3$ оболочки дает плавную зависимость

$$\begin{array}{c} \xrightarrow{\varepsilon'l} \textcircled{\tilde{\Sigma}} \xrightarrow{\varepsilon l} \\ = \xrightarrow{\varepsilon'l} \textcircled{\Sigma} \xrightarrow{\varepsilon l} + \xrightarrow{\varepsilon'l} \textcircled{\Sigma} \xrightarrow{\varepsilon_{nl}} \textcircled{\tilde{\Sigma}} \xrightarrow{\varepsilon l} + \begin{array}{c} \xrightarrow{\varepsilon'l} \textcircled{\Sigma} \\ \text{nl} \\ \textcircled{\tilde{\Sigma}} \xrightarrow{\varepsilon l} \end{array} \end{array} \quad (7.7)$$

Аналитически уравнение для фотоамплитуды (7.6) и уравнение (7.7) записываются в следующем виде [39,40]:

$$\langle \tilde{\varepsilon} | \hat{d} | \tilde{i} \rangle = \frac{1}{1 + i\pi \langle \varepsilon | \tilde{\Sigma}_\varepsilon | \varepsilon \rangle} \left(\langle \varepsilon | \hat{d} | \tilde{i} \rangle + \nu p \sum \int \frac{\langle \varepsilon | \tilde{\Sigma}_\varepsilon | \varepsilon' \rangle \langle \varepsilon' | \hat{d} | \tilde{i} \rangle}{\varepsilon - \varepsilon'} d\varepsilon' \right) \quad (7.8)$$

$$\langle \varepsilon | \tilde{\Sigma}_\varepsilon | \varepsilon' \rangle = \langle \varepsilon | \Sigma_\varepsilon | \varepsilon' \rangle + \nu p \sum \int \frac{\langle \varepsilon | \tilde{\Sigma}_\varepsilon | \varepsilon_n \rangle \langle \varepsilon_n | \Sigma_\varepsilon | \varepsilon' \rangle}{\varepsilon - \varepsilon_n} d\varepsilon_n \quad (7.9)$$

Здесь, как и ранее, \hat{d} - дипольный оператор в форме длины или скорости; интегрирование включает суммирование по возбужденным и занятым состояниям, символ νp означает главное значение интеграла. Подставляя эти амплитуды в уравнение (3.17) и решая его, мы одновременно учитываем поляризационные эффекты для электрона в начальном и конечном состояниях и корреляции ПСФО.

Разработка нового метода, описанного выше, была инициирована в связи с проблемами, возникшими при теоретической интерпретации особенностей процесса фотоотрыва от ОИ с открытыми оболочками. В рамках предложенного комбинированного метода были проведены вычисления сечений фотоотрыва ряда ОИ: $2p$ электронов в He^- [39], C^- [37] и B^- [38], объяснена природа наблюдаемых на опыте околопороговых резонансов в сечениях фотоотрыва $4s^2$ и $3d^5$ электронов от C^- [23,40,41] и $5p^3$ Sn^- [32,35].

В частности, с помощью комбинированного метода удалось объяснить экспериментальные данные [36], которые показали отсутствие резонанса в ионе C^- . Как выяснилось в результате вычислений [37], резонанс в сечении фотоотрыва в окрестности порога $2s$ оболочки C^- имеет другую природу, чем аналогичный резонанс в Si^- . Если в последнем случае (см рис.7.6) резонанс в форме окна прозрачности имеет чисто интерференционную природу, связанную с распадом $3s^1 3p^4$ автоотрывного состояния, то в C^- он скорее связан с прямым переходом $2s$ электрона в сплошной спектр $2s \rightarrow \varepsilon p$. Поэтому максимум в сечении появляется за порогом $2s$ оболочки, а экспериментальные данные были получены в области до порога.

Существенно сложнее получается сечение фототрыва от иона V^- [37]. V^- образуется за счет попадания дополнительного электрона в $2p$ оболочку, в которой уже занято одно электронное состояние, и, следовательно, экранировка притяжения к ядру электронным облаком малоэффективна. Благодаря этому основное состояние иона может быть построено также в спин-поляризованном приближении ХФ:

$$V^- \quad 1s\uparrow 1s\downarrow 2s\uparrow 2s\downarrow 2p\uparrow^2 \quad ({}^3P). \quad (7.10)$$

Фотоотрыв из наружной $2p\uparrow$ оболочки в εd континуум приводит к конечному состоянию системы, принадлежащему к одному из двух термов: 3P или 3D , в случае парциальной s -волны вылетающего электрона возможен лишь 3P терм. Дипольные фотопереходы из $2s$ подоболочки формируют вылетающие p -волны, причем нейтральный остов остается в возбужденном 4P или 2P состоянии, а терм системы может быть любым из трех: 3S , 3P , 3D . Резонансные переходы $2s$ -электрона в вакантное состояние в $2p$ подоболочке происходят с образованием следующих квазисвязанных состояний

$$\dots 2s\uparrow 2s\downarrow 2p^2\uparrow ({}^3P) + \omega \rightarrow \begin{cases} \dots 2s\uparrow 2p^2\uparrow 2p\downarrow ({}^3P, {}^3D) \\ \dots 2s\downarrow 2p^3\uparrow ({}^3S) \end{cases} \quad (7.11)$$

Последний канал согласно расчетам открывается при энергии фотона 7.42 эВ и не может интерферировать с фотопереходами из $2p\uparrow$ подоболочки. Вкладом 3S парциального сечения можно пренебречь, так как в окрестности резонансного дискретного перехода $\dots 2s\uparrow 2s\downarrow 2p\uparrow^2 ({}^3P) \rightarrow \dots 2s\downarrow 2p\uparrow^3 ({}^3S)$ он очень мал. Таким образом, необходимо рассмотреть следующие каналы фотоотрыва из двух наружных подоболочек:

I. Переходы без изменения симметрии системы ${}^3P \rightarrow {}^3P^0$

$$\begin{aligned} \dots 2p\uparrow^2 ({}^3P) + \omega &\rightarrow \dots 2p\uparrow ({}^2P^0) + \varepsilon s\uparrow ({}^3P^0) \\ \dots 2p\uparrow^2 ({}^3P) + \omega &\rightarrow \dots 2p\uparrow ({}^2P^0) + \varepsilon d\uparrow ({}^3P^0) \\ \dots 2s\downarrow 2p\uparrow^2 ({}^3P) + \omega &\rightarrow \dots 2p\uparrow^2 ({}^4P) + \varepsilon p\downarrow ({}^3P^0) \end{aligned} \quad (7.12)$$

II. Переходы с изменением симметрии системы ${}^3P \rightarrow {}^3D^0$

$$\begin{aligned} \dots 2p\uparrow^2 ({}^3P) + \omega &\rightarrow \dots 2p\uparrow ({}^2P^0) + \varepsilon d\uparrow ({}^3D^0) \\ \dots 2s\downarrow 2p\uparrow^2 ({}^3P) + \omega &\rightarrow \dots 2p\uparrow^2 ({}^4P) + \varepsilon p\downarrow ({}^3D^0) \end{aligned} \quad (7.13)$$

Внутри каждой группы переходов возможно взаимодействие между континуумами. Спин-поляризованные ХФ волновые функции, описывающие возбужденные состояния, вычислялись с учетом значения полного углового момента

системы. В результате, дипольные и кулоновские (прямые и обменные) матричные элементы определяются через зависящие от терма волновые функции и содержат, тем самым, зависящую от терма угловую часть. Эти функции и матричные элементы использовались при применении комбинированного метода. Влияние поляризации на фотоэлектрон учтено для всех каналов фотоотрыва, кроме $2s\downarrow \rightarrow \epsilon p\downarrow$ (${}^3P^0$). Диаграммы (6.4), представляющие собственно-энергетическую часть Σ , описывают монопольные, дипольные, квадрупольные возбуждения двух наружных оболочек “замороженного” остова. Помимо поляризационного взаимодействия в рамках этого метода учитывалась также динамическая релаксация для переходов (7.12) и статическая релаксация для более слабого (3P) канала (7.13). Отличительная особенность процесса фотоотрыва от B^- - сильное взаимодействие между $2p\uparrow \rightarrow \epsilon d\uparrow$ (3D) континуумом и “... $2s\uparrow 2p^2\uparrow 2p\downarrow$ ” квазидискретном резонансом.

Результаты этих сложных расчетов представлены на рис. 7.7 вместе с экспериментальными данными [42,43] и расчетами в рамках R- матрицы [44]. Спектр B^- фотопоглощения обнаруживает ярко выраженную интерференционную структуру, определяемую многочастичными корреляциями двух наружных оболочек. Доминирующим является взаимодействие с “... $2s\uparrow 2p^2\uparrow 2p\downarrow$ ” (3D) резонансом, для адекватного описания которого требуется введения всех названных коллективных поправок. Рассчитанный резонансный профиль ($\omega_{рез} = 4.35 \pm 0.07$ эВ, $\Gamma = 0.82$ эВ) хорошо согласуется с экспериментом [43].

В рамках того же метода были проведены вычисления фотоотрыва наружных электронов от Cr^- , где также продемонстрировано большое влияние поляризационного взаимодействия. В рамках спин-поляризованного приближения электронная структура Cr^- может быть записана следующим образом:

$$1s\uparrow 1s\downarrow 2s\uparrow 2s\downarrow 2p^3\uparrow 2p^3\downarrow 3s\uparrow 3s\downarrow 3p^3\uparrow 3p^3\downarrow 3d^5\uparrow 4s\uparrow 4s\downarrow ({}^6S) \quad (7.14)$$

Присоединение дополнительного 4s электрона к нейтральному атому на дополнительный уровень с проекцией спина «вниз» происходит только за счет поляризационного взаимодействия с остовом. Поэтому основное состояние ОИ хрома не может быть получено в рамках ХФ, необходимо энергию и волновую функцию 4s \downarrow электрона находить с учётом поляризационного потенциала. Это может быть сделано либо при включении модельного потенциала, как это было сделано в работе [23], либо в рамках метода уравнения Дайсона [40].

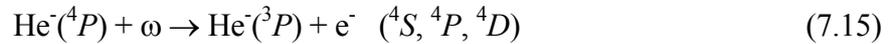
Поляризационный потенциал Σ атома Cr, действующий на $\epsilon s\downarrow$ и $\epsilon p\downarrow$ электроны, был вычислен с учетом возбуждения $4s\uparrow$ и $3d\uparrow$ атомных электронов с переданными моментами $\Delta l = 0,1,2,3,4$. Показано, что возбуждения $4s\uparrow$ электрона играют основную роль в связывании дополнительного $s\downarrow$ электрона к нейтральному Cr, и его влияния уже достаточно для образования ОИ. Однако включение влияния $3d\uparrow$ электронов весьма существенно, поскольку оно увеличивает в два раза энергию связи $4s\downarrow$ электрона и позволяет получить неплохое согласие с экспериментом [40].

Результаты вычислений сечения фотоотрыва $4s\downarrow$ электрона представлены на рис. 7.8. Приведены результаты расчетов с различными волновыми функциями вылетающего электрона $\epsilon p\downarrow$: кривая 1 - волновые функции ХФ (без поляризации), кривая 4 – учет поляризационного потенциала, созданного только $4s\uparrow$ электронами, кривые 2 и 3 - учет поляризационного потенциала, созданного $4s\uparrow$ и $3d\uparrow$ электронами. Видно, что при всех вычислениях сечение имеет типичный максимум сразу за $4s\downarrow$ порогом, который ассоциируется с образованием квазисвязанного “ $4p$ ” резонансного состояния в сплошном $\epsilon p\downarrow$ спектре. Заметим, что сечения фотоотрыва $4s\downarrow$ электрона слабо зависят от волновой функции $4s\downarrow$ электрона, но более чувствительно к его энергии и к волновой функции вылетающего $\epsilon p\downarrow$ электрона. Влияние поляризационного потенциала сдвигает “ $4p\downarrow$ ” резонанс ближе к порогу и существенно увеличивает его значение в максимуме (с 88 Мб до 213 Мб). Сравнение кривых 2 (или 3) и 4 на рис.7.8 показывает, что даже слабый вклад $3d$ возбуждений в собственно-энергетическую часть реализуется в достаточно сильные изменения в сечении.

Большой интерес с теоретической и экспериментальной точек зрения представляет ОИ гелия с необычной структурой $1s^2 2s 2p$ (3P). Это состояние иона He^- метастабильно, однако достаточно долгоживущее (время жизни порядка 10^{-5} с), что позволяет экспериментально получить сечение фотоотрыва. В окрестности порога ионизации $2s$ электрона в 80-х годах был обнаружен мощный максимум в сечении (см. например [45]). Его появление объяснено существованием квазисвязанного $1s 2p^2$ (4P) состояния He^- , которое лежит выше своего родительского He (2^3P) состояния, т.е. классифицируется как резонанс формы. Как было показано в серии наших расчетов с помощью уравнения Дайсона [3,5,39], этот резонанс возникает при учете поляризационного взаимодействия фотоэлектрона с электронами возбужденного атома гелия.

Методы теории многих тел впервые были применены к проблеме He^- в работе [3], где в рамках метода уравнения Дайсона было получено значение сродства к электрону $\text{He} (2^3S)$ 0.084 эВ и вычислены сечения $2p$ фотоотрыва до энергии фотона 4 эВ с ХФ волновыми функциями конечных состояний. Далее в работе [39] были уточнены волновые функции начального $2p$ и конечных $\epsilon d, \epsilon s$ состояний посредством учета дополнительных (октупольных) возбуждений при решении уравнения Дайсона для наружного электрона и влияния поляризации на фотоэлектрон, а также рассчитаны сечения $2s$ -фотоотрыва в рамках комбинированного метода “ПСФО+ уравнение Дайсона”. Все спины электронов в конфигурациях $\text{He} 1s2s ({}^3S)$ и $\text{He}^- 1s2s2p ({}^4P)$ сонаправлены. Поскольку кулоновское взаимодействие не меняет спин частиц, то в пренебрежении спин-орбитальным и спин-спиновым взаимодействиями задачи, связанные с ионом $\text{He}^- ({}^4P)$, могут рассматриваться в подпространстве состояний системы, в которых проекции всех спинов на выбранное направление одинаковы. Таким образом, при реализации спин-поляризованного подхода электронная конфигурация $1s2s$ является невырожденным основным состоянием с замкнутыми спин-поляризованными оболочками.

В общем случае при вычислении сечения фотоотрыва из $2s$ оболочки He^- получаем следующие 3 канала реакции, отличающиеся термом в конечном состоянии:



Сечения фотоотрыва в каналы 4S и 4D очень малы, на два порядка меньше максимальной величины сечения фотоотрыва в резонансный 4P канал. Их вклад немного увеличивается при учете взаимодействия между $2p \rightarrow \epsilon s$ и $2s \rightarrow \epsilon p ({}^4S)$, и между $2p \rightarrow \epsilon d$ и $2s \rightarrow \epsilon p ({}^4D)$ каналами в рамках ПСФО, однако соответствующие вклады в полное сечение остаются пренебрежимо малыми. Резонансный характер $2s \rightarrow \epsilon p ({}^4P)$ фотоотрыва проявляется уже в приближении ХФ, однако без учета поляризационных эффектов резонансный пик слишком удален от порога и в максимуме достигает лишь величины порядка 10^{-15} см^2 .

На рис. 7.9 представлены результаты расчетов с ХФ волновой функцией для вылетающего электрона и в рамках комбинированного приближения. Из сравнения этих двух расчетов видно, насколько велика роль динамического поляризационного взаимодействия. Именно за счет действия динамического поляризационного потенциала на ϵp фотоэлектрон получаем узкий резонанс на пороге с правильной локализацией при энергии фотона $\omega = \omega_{\text{рез}} = 1.233 \text{ эВ}$ (экспериментально определенное положение

резонанса $\omega_{\text{экс}} = 1.23295 \pm 0.00007$ эВ) и максимальным значением сечения $3.5 \cdot 10^{-15}$ см². На рис. 7.9 приведены также экспериментальные данные [45].

7.3 Фотоотрыв из внутренних оболочек.

До последнего времени практически не было вычислений процесса фотоотрыва из внутренних оболочек ОИ, хотя многоэлектронные эффекты не становятся менее важными для них. По-прежнему остаются существенными интерференционные (межканальные) взаимодействия, усиливается влияние процессов релаксации и процессов отрыва электронов с одновременным возбуждением наружных электронов. Влияние этих процессов на фотоотрыв из ОИ становится более существенным, чем в нейтральных атомах.

7.3.1. Фотоотрыв из промежуточных *nd* оболочек.

До конца 90-х нами было проведено несколько вычислений сечений фотоотрыва от промежуточных многоэлектронных *3d* и *4d* оболочек [14,15,41,46,47]. Экспериментальных данных для них практически не существует, можно только сравниться с результатами других вычислений [19,48].

На рис. 7.10 представлены результаты вычислений сечений фотоотрыва из *4d*¹⁰ оболочки ОИ йода. Сравнение сечения в ОИ йода с сечением фотоионизации *4d* электронов в атомарном Хе обнаруживает большое сходство в поведении парциальных *4d* → *εf*, *4d* → *εp* и полных сечений за исключением узкой пороговой области. Как видно из рисунка внутриоболочечные корреляции также велики как ранее было получено в ксеноне. Проведенные вычисления в рамках релятивистского ПСФО - РПСФ [48] показали, что релятивистские эффекты невелики, однако учет статической перестройки [19] изменил величину сечения весьма значительно (кривая 5). Экспериментальные данные получены для молекулярного ОИ йода [49], поэтому носят скорее всего оценочный характер.

Сильное влияние релаксационных эффектов обнаружено при изучении фотоотрыва из глубокой *3d* оболочки Ge⁻ [46]. Вычисления проводились в рамках спин – поляризованного метода ПСФО, описанного в разделе 4.4. При этом за счет взаимодействия наружной полузаполненной *4p*^{3↑} оболочки *3d* оболочка расщепляется на две дополнительные подоболочки *3d*^{5↑}*3d*^{5↓}, сечение фотоотрыва которых можно исследовать отдельно. Парциальные сечения *3d*[↑] → *εf*[↑] и *3d*[↓] → *εf*[↓] ведут себя

одинаковым образом с ростом энергии и фотона и дают основной вклад в полное сечение при энергиях выше 50 эВ. Касаясь переходов с уменьшением момента $3d^{\uparrow\downarrow} \rightarrow \epsilon p^{\uparrow\downarrow}$, можно было ожидать околорогового максимума для $3d^{\downarrow} \rightarrow \epsilon p^{\downarrow}$ частичного сечения, поскольку совершается переход на вакантные места в незаполненной $4p^3$ оболочке, аналогично тому, как это происходит при переходах из s оболочки: $4s^{\downarrow} \rightarrow \epsilon p^{\downarrow}$ резонанс формы в Ge^- и $3s^{\downarrow} \rightarrow \epsilon p^{\downarrow}$ в Si^- [16].

Однако вычисления в ПСФО выявили острый околороговый резонанс для $3d^{\uparrow} \rightarrow \epsilon p^{\uparrow}$ перехода, и в то же время показали отсутствие реального вклада от $3d^{\downarrow} \rightarrow \epsilon p^{\downarrow}$ перехода (рис. 7.11). Из анализа поведения фаз рассеяния ϵp^{\uparrow} и ϵp^{\downarrow} частичных волн при малых энергиях выяснилось, что в приближении спин-поляризованного ХФ в возбуждениях, связанных с $3d^{\downarrow} \rightarrow \epsilon p^{\downarrow}$ переходом, имеется связанное состояние (дискретный уровень $4p^{\downarrow}$), а для перехода со спином \uparrow - квазисвязанное состояние (" $5p^{\uparrow}$ ") сразу за порогом $3d^{\uparrow}$. При этом ожидаемый резонанс формы передвинулся в дискретный спектр возбуждений. Таким образом, стало очевидным, что спин-поляризованное приближение ХФ в замороженном остове переоценивает силу притяжения, действующую на вылетающий электрон со стороны остова, и для более адекватного описания необходимо учитывать эффекты перестройки или экранирования.

Учет статической перестройки привел к резким изменениям в поведении фаз рассеяния и частичных сечений. Так, фаза ϵp^{\uparrow} волны, определенная в поле полностью перестроенного нейтрального атома с дыркой в $3d^{\uparrow}$ оболочке, ведет себя очень гладко с энергией, а соответствующая фаза ϵp^{\downarrow} волны имеет резонанс у порога. Это означает, в новом поле дискретное возбуждение $3d^{\downarrow} \rightarrow$ " $4p^{\downarrow}$ " смещается в континуум и проявляется как квазидискретный резонанс. В результате частичное сечение $3d^{\downarrow} \rightarrow \epsilon p^{\downarrow}$ перехода в рамках обобщенного ПСФО имеет заметный резонанс на пороге $3d^{\downarrow}$ уровня [46], в то время как острый резонанс в $3d^{\uparrow} \rightarrow \epsilon p^{\uparrow}$ сечении исчезает (рис. 7.11).

Аналогичные результаты были получены для сечения фотоотрыва $4d$ электронов от ОИ сурьмы Sn^- [47].

Во внутренних оболочках помимо процессов перестройки большую роль играют интерференционные явления. Целью проведенных вычислений сечения фотоотрыва $3d$ и $3p$ электронов в ионе Sr^- [41] было изучение особенностей, связанных с

возможностью переходов $3p$ электронов на вакантные места в $3d^5$ оболочке. Для нейтральных атомов и положительных ионов с открытой $3d$ оболочкой подобные переходы ответственны за гигантские автоионизационные резонансы в спектре фотопоглощения. В этих вычислениях мы также стартуем со спин-поляризованного приближения ХФ (7.14) для учета корреляций в ПСФО, динамической перестройки с помощью уравнения Дайсона и релаксационных процессов. Вычисления обнаружили резонансное поведение сечения в окрестности порога $3p^6$ Cr^- , связанное с возбуждением квазисвязанного состояния " $3p^5 3d^6 4s^2$ " и его распадом в сплошной спектр возбуждений из $3p$, $3d$ и $4s$ оболочек. Иначе говоря, мы получаем резонанс формы в парциальном $3p\downarrow \rightarrow \epsilon d\downarrow$ сечении (см рис. 7.12).

Резонансный переход $3p\downarrow \rightarrow \epsilon d\downarrow$ влияет на парциальные сечения в других каналах. Наибольшее влияние межоболочечное интерференционное взаимодействие этот переход на парциальное $3d\uparrow \rightarrow \epsilon f\uparrow$ сечения и угловое распределение $3d$ фотоэлектронов, где появляется «окно»-подобный резонанс. Полное сечение фотоотрыва, полученное суммированием всех парциальных сечений, также представлено на рис. 7.12. При энергиях фотонов свыше ~ 5 эВ наибольший вклад в сечение вносит $3d\uparrow \rightarrow \epsilon f\uparrow$ переход. В окрестности порога $3p\downarrow$ уровня широкая резонансная структура с минимумом и максимумом образуется вкладом интерференционной, типа профиля Фано, структурой в $3d\uparrow \rightarrow \epsilon f\uparrow$ парциальном сечении и вкладом $3p\downarrow \rightarrow \epsilon d\downarrow$ канала фотоотрыва.

7.3.2. Фотоотрыв из глубоких $1s$ оболочек.

Заметный интерес представляет вычисление сечений фототрыва внутренних $1s$ электронов, в частности от ОИ Li^- и C^- . Ранее в рамках приближения R-матрицы [50] было предсказано существование мощных резонансов как на пороге $1s$ оболочки (~ 40 Мб), так и ряда резонансов выше порога $1s$. Из числа последних наиболее сильный резонанс в сечении, достигающий ~ 20 Мб, связывался с процессом фотоотрыва $1s$ электрона с одновременным возбуждением наружного $2s$ электрона в $2p$ состоянии нейтрального лития. Поскольку резонансное поведение сечения фототрыва доминировало над фоновым, в работах [50,51] была выдвинута идея, что физические процессы во внутренних оболочках отрицательных ионов существенно отличаются от аналогичных процессов в нейтральных атомах. Последующие за этими работами экспериментальные измерения сечения как в абсолютных [52], так и относительных

единицах [51] также обнаружили ряд резонансов за порогом $1s$ оболочки, однако их величины оказались существенно меньшими по сравнению с предсказываемыми в работе [50]. Более того, эксперимент показал отсутствие резонанса на пороге $1s$ оболочки.

Мы также провели вычисления сечения фотоотрыва $1s$ электронов от отрицательного иона лития в окрестности порога ионизации в рамках теории многих тел и, в частности, рассмотрели процесс $1s$ ионизации с возбуждением наружного $2s$ электрона в ближайшее возбужденное $2p$ состояние нейтрального Li [53]. Основное состояние ОИ Li^- определялось вначале как обычно в рамках приближения ХФ. Для того чтобы подправить ХФ энергии связи и соответствующие волновые функции, для внутренних $1s$ и $2s$ электронов решалось уравнение (7.2), при этом учитывались монопольные, дипольные, квадрупольные и октупольные члены. Новые значения энергии для основного состояния оказались существенно ближе к экспериментальным значениям: $E_{D1s} = -57.5$ эВ и $E_{D2s} = -0.59$ эВ.

Результаты расчетов сечения $1s$ фотоотрыва в рамках ПСФО показывают обычное поведение сечения фотоионизации на пороге внутренней оболочки: небольшой максимум на пороге ионизации $1s$ и дальнейшее плавное падение сечения с ростом энергии кванта. Причем большой разницы, за исключением ожидаемого сдвига по энергии, в поведении сечения не наблюдается при использовании чисто ХФ базиса (ПСФО) и Дайсоновских орбиталей для основного состояния отрицательного иона (ПСФО + уравнение Дайсона).

Для рассмотрения процесса фотоотрыва с возбуждением $2s \rightarrow 2p$ учитывались следующие диаграммы теории возмущений:

$$(7.16)$$

Первые две амплитуды описывают процесс ионизации, при котором фотоэлектрон выбивает (возбуждает) второй электрон, другие две – процесс “встряски”.

Вычисление амплитуд (7.16) проводилось с использованием Дайсоновских волновых функций для дырочных $1s$ и $2s$ состояний, и с различным выбором волновых функций возбужденных состояний. С помощью выбора волновых функций эффективно учитывались корреляции высших порядков. Так, волновая функция возбужденного электрона в состоянии $2p$ не может быть получена в рамках приближения ХФ в замороженном остове Li^- . Поэтому $2p$ функция выбиралась из возбужденного состояния $1s2s2p$ нейтрального Li , вычисленного в самосогласованном приближении ХФ.

Волновые функции вылетающего ϵp электрона в промежуточном состоянии амплитуд (7.16) были вычислены в рамках ХФ в двух случаях: (а) в поле замороженного остова основного состояния Li^- с дыркой в $1s$ -оболочке (в поле Дайсоновского остова $1s2s^2$) и (б) в поле полностью перестроенного $1s2s^2$ остова. В последнем случае вначале вычислялось самосогласованно в рамках ХФ возбужденное состояние $1s2s^2$, а затем в его поле находились ϵp функции.

Волновые функции конечных $\epsilon s, \epsilon d$ состояний также определялись двумя способами. В первом случае $\epsilon s, \epsilon d$ функции были получены в поле Дайсоновского замороженного остова с дыркой в $1s$ оболочке. Другой подход заключался в рассмотрении этих волновых функций как волновых функций внешнего электрона, движущегося в поле конечного состояния $1s2s2p$ – полностью перестроенного остова.

Полное сечение фотоотрыва представляет собой сумму двух парциальных сечений: сечения обычного процесса фотоотрыва с образованием дырки в $1s$ оболочке (ПСФО + уравнение Дайсона) и сечения процесса фотоотрыва с возбуждением, описываемого фотоамплитудами (7.16). Результаты вычислений полных сечений фотоотрыва $1s$ электронов с различными волновыми функциями ϵs , ϵp , ϵd электронов в амплитудах (7.16) представлены на рис. 7.13.

Отметим два основных момента. (1). На пороге вычисленное в работе сечение не имеет мощного максимума, предсказанного в [50], и хорошо согласуется с экспериментальными данными [51,52]. (2). Все вычисления демонстрируют резонансное поведение сечения при энергиях фотона, соответствующих открытию канала $1s^2 2s^2 \rightarrow 1s 2s 2p \epsilon l$. Полученные нами сечения имеют в максимуме существенно меньшее сечение, чем предсказано в работах [50,51], и численно лучше согласуются с экспериментом. Наилучшее согласие достигается при использовании волновых функций, полученных в рамках Дайсоновского замороженного остова. Однако отметим, что эксперимент дает более острое и симметричное резонансное поведение сечения в окрестности возбуждения $2p$ состояния, в то время как расчет дает результат ближе к обычной пороговой ступеньке в сечении. Очевидно, что для улучшения согласия с экспериментом необходимо выйти за рамки первого порядка теории возмущений и учесть влияние динамической поляризации остова на вылетающие фотоэлектроны, как это было сделано для основного состояния.

В противоположность фотоотрыву $1s$ электронов от ОИ Li^- в сечении фототрыва $1s$ электронов от ОИ C^- на пороге ионизации экспериментально обнаружен острый максимум [55]. Вычисления в рамках метода R- матрицы также подтвердили наличие этого околопорогового резонанса. Наши вычисления [55] с учетом эффектов перестройки и поляризационного взаимодействия вылетающего электрона с остовом также привели к появлению этого резонанса в C^- . На рис. 7.14 приведены результаты расчета и экспериментальные данные, нормированные на вычисленное сечение в максимуме.

В отличие от предыдущих вычислений расчеты сечений околопорогового фотоотрыва от внутренних оболочек проводилась в упрощенном методе учета поляризационных эффектов. С помощью уравнения Дайсона (7.9) вычислялась поправка к фазе рассеянного фотоэлектрона за счет поляризации остова. Эта поправка добавлялась к ХФ фазе вылетающего из глубокой оболочки электрона и определялось

поведение полной фазы в окрестности порога фототрыва. Затем решались уравнения ХФ для вылетающего электрона с учетом статической перестройки и с добавленным полуэмпирическим поляризационным потенциалом. Параметры последнего подбирались таким образом, чтобы фаза рассеяния в полученных функциях воспроизводила околопороговое поведение вычисленной *ab initio* фазы: “ХФ + поправка Дайсона”. Полученные таким путем волновые функции вылетающего электрона, учитывающие одновременно эффекты перестройки и поляризационное взаимодействие электрона и ядра, использовались в уравнениях ПСФО для получения амплитуд фототрыва.

Этот метод оказался достаточно эффективным для описания сечений фототрыва от внутренних оболочек. Полученное в его рамках сечение фототрыва $1s$ электронов от ОИ Li^- по-прежнему не имеет максимума на пороге и хорошо описывает экспериментальные данные. Однако в сечении фототрыва $1s$ электронов от ОИ C^- был получен острый максимум, соответствующий экспериментальным данным (рис. 7.14) и теоретическим результатам, полученным в приближении R- матрицы [54]. Отличие состоит только в том, что наше сечение имеет пиковое значение на 2 Мбарна ниже, чем сечение в приближении R- матрицы.

Возникает естественный вопрос: почему для ОИ лития не наблюдается максимум на пороге $1s$ оболочки, а для ОИ C^- - имеется максимум в сечении? Анализ роли поляризационного взаимодействия между фотоэлектроном и нейтральным остовом показывает, что именно оно ответственно за формирование околопороговых резонансов. В ОИ с открытой наружной оболочкой (в разобранных случаях C^- , Si^- , Sn^- открытая *np* оболочка) поляризационное взаимодействие существенно больше, чем в процессах фотоотрыва от ионов с замкнутой оболочкой. Это главная причина того, что максимум на пороге появляется в ОИ с открытой оболочкой, а в ОИ с замкнутой наружной оболочкой (Li^-) околопороговый резонанс, как правило, не проявляется. Вычисления фототрыва глубокой $2s$ оболочки в Si^- подтверждают этот вывод – на пороге сечение фотоотрыва имеет максимум [56].

Отметим также, что в целом многоэлектронные эффекты во внутренних оболочках отрицательных ионов проявляются сильнее, чем в нейтральных атомах.

Литература к гл. 7.

1. *Смирнов Б. М.* Отрицательные ионы. М.: Атомиздат, 1978.
2. *Грибакин Г. Ф., Иванов В. К., Кучиев М. Ю., Чернышева Л. В.* 1987. Препринт ФТИ им А.Ф.Иоффе №1096, Л.: ЛИЯФ, 1987. 22 с.
3. *Chernysheva L. V., Gribakin G. F., Ivanov V. K., Kuchiev M. Yu.* J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 1988. V. 21. P. L419-L425.
4. *Грибакин Г. Ф., Гульцев Б. В., Иванов В. К., Кучиев М. Ю.* Письма в ЖТФ. 1989. V. 15. P. 32-36.
5. *Грибакин Г. Ф., Гульцев Б. В., Иванов В. К., Кучиев М. Ю.* Изв. ВУЗов. Физика 1990. Т. 33. С. 86-96.
6. *Pegg D. G., Thompson I. S., Compton R. N., Alton G. D.* Phys. Rev. Lett. 1987. V. 59. P. 2267-2270.
7. *Andersen T., Andersen H. H., Balling P., Kristensen P., Petrunin V. V.* J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 1997. V. 30. P. 3317-3332. *Andersen T.* Physics Reports. 2004. V. 394. P. 157-313.
8. *Gribakina A. A., Gribakin G. F., Ivanov V. K.* Phys. Lett. A. 1992. V. 168, N 4. P. 280-284.
9. *Dzuba V. A., Gribakin G. F.* Phys. Rev. A. 1994. V. 49. P. 2483-2492.
10. *Wigner E. P.* Phys. Rev. 1948. V. 73. P. 1002-1011.
11. Correlations in clusters and related systems. Ed. J.-P. Connerade / *Ivanov V. K.* Singapore: World Scientific, 1996. P. 73-91.
12. *Ivanov V. K.* J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 1999. V. 32, N 12. P. R67-R101.
13. *Ivanov V. K.* Radiation Physics and Chemistry. 2004. V. 70, P. 345-370.
14. *Амусья М. Я., Грибакин Г. Ф., Иванов В. К., Чернышева Л. В.* Изв. АН СССР, сер. физ. 1986. V. 50. P. 1274-1278.
15. *Amusia M. Ya., Gribakin G. F., Ivanov V. K., Chernysheva L. V.* J. Phys. B. 1990. V. 23. P. 385-391.
16. *Gribakin G. F., Gribakina A. A., Gultsev B. V., Ivanov V. K.* J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 1992. V. 25. P. 1757-1772.
17. Proceedings of the 10th VUV Conference (Invited lectures, 1992). Eds. F.J. Wuilleumier et al. / *Ivanov V. K.* Paris: World Scientific, 1993. P.178-187.
18. *Robinson E. J. and Geltman S.* Phys. Rev. 1968. V. 153. P. 4-8.
19. *Radojevic V., Kelly H. P.* Phys. Rev. A. 1992. V. 46. P. 662-665.

20. The physics of electronic and atomic collisions. XXI International Conference. Sendai, Japan Eds. Yu. Itikawa, K.Okuno, H.Tanaka, A.Yagishita, M.Matsuzawa. / *Ivanov V. K.* Melville, N.-Y.: American Institute of Physics, 1999. P.87-101.
21. *Moore D. L., Norcross D. W.* Phys. Rev. A. 1974. V. 10. P. 1646-1657.
22. *Balling P., Brink C., Andersen T., Haugen H. K.* J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 1992. V. 25. P. L565-L569.
23. *Иванов В. К., Ипатов А. Н., Круковская Л. П.* Опт. Спектр. 1997. V. 83, N 5. P. 726-732.
24. *Gribakin G. F., Gultsev B. V., Ivanov V. K., Kuchiev M. Yu.* J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 1990. V. 23. P. 4505-4519.
25. *Froese Fischer C., Hansen J. E.* Phys. Rev. A. 1991. V. 44, N 3. P. 1559-1564.
26. *Yuan J., Fritzsche L.* Phys. Rev. A. 1997. V. 55, N. 2. P. 1020-1027.
27. *Heinicke E., Kaiser H. J., Rackwitz, Feldmann D.* Phys. Lett. A. 1974. V. 50. P. 265-268.
28. *Lee D. H., Poston M. B., Pegg D. J., Hanstorp D., Berzinsh U.* Phys. Rev. A 1999. V. 60, N 1. P. 715–718.
29. *Walter C. W., Peterson J. R.* Phys. Rev. Lett. 1992. V. 68, N 15. P. 2281-2284.
30. *Ivanov V. K., Krukovskaya L. P.* J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 1994. V. 27. P. 4111-4122.
31. Proceedings of Fifth International Workshop on Nondestructive Testing and Computer Simulations in Science and Engineering (NDTCS-2001, 12-17 June 2001, St. Petersburg, Russia). Ed. A. Melker./ *Ivanov V.K., Kashenock G. Yu., Lapkin C. V.* St. Petersburg, 2002. V. 4627, P.43-48.
32. *Иванов В. К., Кащенко Г. Ю., Лапкин К. В.* Научно-технические ведомости СПбГТУ. 2001. Т.4, № 26. С.103-111.
33. *Иванов В. К., Чернышева Л. В.* Опт. Спектр. 1990. Т. 69, № 2. С. 289-294.
34. *Balling P., Kristensen P., Stapelfeldt H., Andersen T., Haugen H. K.* J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 1993. V. 26, P. 3531-3539.
35. Proceedings of Third International Workshop on Nondestructive Testing and Computer Simulations in Science and Engineering". Ed. A.I. Melker / *Ivanov V. K., Kashenock G. Yu., Lapkin K. V.* 2000. V. 4064, P. 97-104.
36. *Haefliger G., Hanstorp D., Kiyan I. Yu., Ljungblad U., Andersen H. H., Andersen T.* J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 1996. V.29, N 14. P. 3017–3022.
37. *Kashenock G. Yu., Ivanov V. K.* Phys. Lett. A. 1998. V. 245. P. 110-116.

38. *Kashenock G. Yu., Ivanov V. K.* J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 1997. V. 30, N 167. P. 4235-4253.
39. *Ivanov V. K., Kashenock G. Y., Gribakin G. F., Gribakina A. A.* J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 1996. V. 29. P. 2669-2687.
40. *Ivanov V. K., Krukovskaya L. P., Kashenock G. Y.* J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 1996. V. 29. P. L313- L319.
41. *Ivanov V. K., Krukovskaya L. P., Kashenock G. Y.* J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 1998. V. 31. P. 239-247.
42. *Lee D. H., Tang C. Y., Thompson J. S., Brandon W. D., Ljungblad U., Hanstorp D., Pegg D. J., Dellwo J., Alton G. D.* Phys. Rev A. 1995. V. 51. P. 4284-4296.
43. *Kristensen P., Andersen H. H., Balling P., Steele L. D., Andersen T.* Phys. Rev. A. 1995. V. 52. P. 2847-2851.
44. *Ramsbottom C. A., Bell K. L.* J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 1995. V. 28. P. 4501-4508.
45. *Walter C. W., Seifert J. A., Petersen J. R.* Phys. Rev. A. 1994. V. 50. P. 2257-2262.
46. *Ivanov V. K., Krukovskaya L. P.* J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 1994. V. 27. P. 4111-4122.
47. Proceedings of Forth International Workshop on Nondestructive Testing and Computer Simulations in Science and Engineering (NDTCS-2000). Ed. A.I. Melker / *Ivanov V. K., Kashenock G. Yu., Lapkin K. V.* 2001. V. 4348. P. 92-97.
48. *Radojevic V., Kelly H. P., Johnson W. R.* Phys. Rev. A. 1987. V. 35, N 5. P. 2117-2121.
49. *Lindle D. W., Kobrin P.H., Truesdale C. M., Ferret T. A., Heimann P. A., Kerkhoff H. G., Becker U., Shirley D. A.* Phys. Rev. A. 1984. V. 30, N 1. P. 239-244.
50. *Zhou H.-L., Manson S. T., VoKy L., Feautrier N., Hibbert A.* Phys. Rev. Lett. 2001. V. 87, N 2, P. 023001-1/4.
51. *Berrah N., Bozek J. D., Wills A. A., Turri G., Zhou H.-L., Manson S. T., Akerman G., Rude B., Gibson N. D., Walter C. W., VoKy L., Hibbert A., Ferguson S. M.* Phys. Rev. Lett. 2001. V. 87, N. 25. P. 253002-1/4.
52. *Kjeldsen H., Andersen P., Folkmann F., Kristensen B., Andersen T.* J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 2001. V. 34, N 10. P. L353-L357.
53. *Иванов В. К., Лапкин К. В., Кулов М. А.* Письма в ЖТФ, 2003. V. 29, N 15. P. 9-16.
54. *Gibson N. D., Walter C. W., Zatsarinny O., Gorczyca T. W., Akerman G. D., Bozek J. D., Martins M., McLaughlin B. M., Berrah N.* Phys. Rev. A. 2003. V. 67, P. 030703 (R) – 1/4.

55. Proceedings of Seventh International Workshop on Nondestructive Testing and Computer Simulations in Science and Engineering (NDTCS-2003, 9-15 June 2003, St.Petersburg, Russia). Ed. A.I. Melker / *Lapkin C. V., Ivanov V. K.* 2004. V. 5400. P. 42-46.
56. *Lapkin C. V., Ivanov V. K.* Proc. SPAS. 2004. V. 8. P. 19-20.