

# РОЛЬ ПОЛЯРИЗАЦИОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ПРОЦЕССАХ ФОТОИОНИЗАЦИИ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ИОНОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

*А. В. Коновалов\**, *А. Н. Ипатов\*\**

*Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого  
195251, Санкт-Петербург, Россия*

Поступила в редакцию 16 апреля 2017 г.

Приведено численное исследование процесса фотоионизации отрицательных ионов щелочных металлов на примере ионов натрия, калия и рубидия. Расчет зависимости сечения фотопоглощения от энергии фотона для внешних оболочек проводился в рамках приближения случайных фаз с обменом (ПСФО), а для глубоких оболочек в рамках обобщенного приближения случайных фаз с обменом (ОПСФО), которое учитывает не только многоэлектронные корреляции, но и статическую перестройку атомного остова вследствие удаления из остова одного из электронов. Сравнение результатов расчета для отрицательного иона натрия с имеющимися экспериментальными данными, касающимися сечений ионизации его глубоких оболочек, показало, что полученные расчетные зависимости качественно хорошо воспроизводят экспериментальную кривую. При этом дополнительный учет динамической поляризации атомного остова, проявляющейся как коллективный отклик на изменение электромагнитного поля, создаваемого многоэлектронной системой при ее возбуждении, привел к улучшению согласия результатов вычислений с экспериментом. Было проведено сравнительное исследование вклада основных механизмов, определяющих сечение фотоионизации глубоких оболочек отрицательных ионов: внутри- и межканальных многочастичных корреляций, являющихся коллективным откликом на внешнее электромагнитное поле, перестройки атомного остова вследствие удаления одного электрона и динамической поляризации. Помимо ионов калия и натрия было проведено исследование порога ионизации отрицательного иона рубидия. В работе использован новый метод учета поляризационных поправок для амплитуд оптических переходов, основанный на совместном использовании уравнения Дайсона и приближения случайных фаз с обменом.

DOI: 10.7868/S0044451017090048

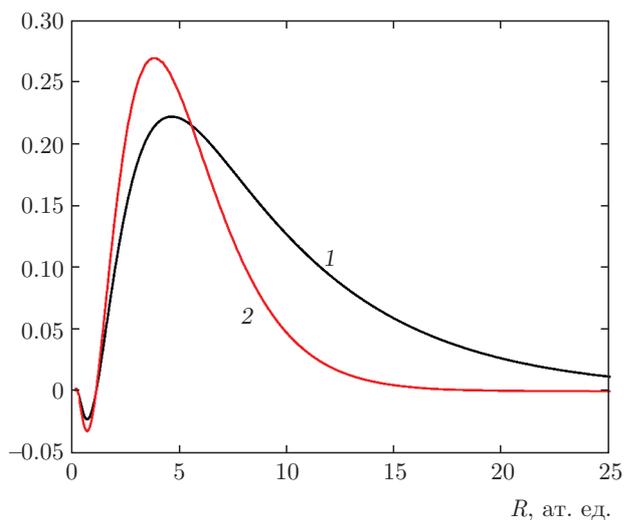
## 1. ВВЕДЕНИЕ

В последнее время исследование отрицательных атомных ионов является одним из самых перспективных направлений атомной физики. Многоэлектронные отрицательные ионы являются сильно коррелированными системами, в спектрах фотопоглощения которых наблюдаются резонансные пики, которые не могут быть описаны в рамках одночастичного приближения. В данной работе исследуется процесс фотоионизации отрицательных ионов щелочных металлов с учетом корреляций с электронами внутренних оболочек. Отрицательные ионы щелочных металлов обладают дипольной поляризуемостью, существенно превышающей соответствующие значения для нейтральных атомов. Так, для иона  $\text{Na}^-$  значение статической дипольной поляризуемости составляет по разным данным от 989.9 до 1090.2 ат.ед. [1] в то время как у нейтральных атомов щелочных металлов она не превышает 400 ат.ед. [2]. Столь высокое значение поляризуемости можно объяснить сильной «рыхлостью» электронной системы отрицательного иона. Средний радиус внешней  $3s$ -оболочки нейтрального атома натрия, рассчитанный в нерелятивистском одноконфигурационном приближении Хартри–Фока (ХФ), равен 4.18 ат.ед., тогда как радиус внешней ионной  $3s^2$ -оболочки в том же приближении равен 6.15 ат.ед. Как видно на рис. 1, захват электроном на нейтральным атомом на полузаполненную  $3s$ -оболочку приводит к заметному увеличению средне-

лочных металлов обладают дипольной поляризуемостью, существенно превышающей соответствующие значения для нейтральных атомов. Так, для иона  $\text{Na}^-$  значение статической дипольной поляризуемости составляет по разным данным от 989.9 до 1090.2 ат.ед. [1] в то время как у нейтральных атомов щелочных металлов она не превышает 400 ат.ед. [2]. Столь высокое значение поляризуемости можно объяснить сильной «рыхлостью» электронной системы отрицательного иона. Средний радиус внешней  $3s$ -оболочки нейтрального атома натрия, рассчитанный в нерелятивистском одноконфигурационном приближении Хартри–Фока (ХФ), равен 4.18 ат.ед., тогда как радиус внешней ионной  $3s^2$ -оболочки в том же приближении равен 6.15 ат.ед. Как видно на рис. 1, захват электроном на нейтральным атомом на полузаполненную  $3s$ -оболочку приводит к заметному увеличению средне-

\* E-mail: alkonvit@yandex.ru

\*\* E-mail: andrei\_ipatov@mail.ru



**Рис. 1.** Радиальные компоненты волновых функций 3s-оболочки, рассчитанные в приближении Хартри–Фока: линия 1 — отрицательный ион, линия 2 — нейтральный атом

го радиуса последней. В свою очередь, столь большая поляризуемость электронной системы определяет ее чувствительность к внешним полям, что играет существенную роль не только в процессах взаимодействия с внешними полями и частицами, но и при формировании основного состояния.

Эффекты поляризации атомного остова необходимо учитывать при уточнении потенциалов ионизации атомных оболочек и одноэлектронных волновых функций основного состояния [3, 4]. В случае состояний непрерывного спектра для включения поляризационных поправок к волновым функциям используется, как правило, феноменологический статический поляризационный потенциал (СПП), параметры которого подбираются таким образом, чтобы в фазе волновой функции учитывался сдвиг фазы, обусловленный поляризацией остова. К недостаткам данного подхода можно отнести тот факт, что СПП достаточно хорошо аппроксимирует поляризационные эффекты лишь при малых энергиях фотоэлектрона [5], в то время как для более высоких энергий согласие с экспериментом оказывается существенно хуже. В данной работе при исследовании отрицательных ионов щелочных металлов применялся метод, учитывающий влияние динамической поляризации на состояния непрерывного спектра во всей области энергий фотоэлектронов.

Следует отметить, что в ряде экспериментальных и теоретических работ было показано, что в отрицательных ионах щелочных металлов происходят

процессы с участием двухэлектронных возбуждений при поглощении квантов электромагнитного поля. Они проявляются как в образовании дополнительных пиков в сечениях фотопоглощения, связанных с одновременным возбуждением двух электронов, энергия одного из которых приходится на область дискретного спектра, так и резонансов, связанных с открытием дополнительных каналов фотоионизации в непрерывный спектр [6–13]. Однако поскольку основной целью данной работы является исследование эффектов, связанных с динамической поляризацией ионного остова в процессе одноэлектронного фотопоглощения, в наших расчетах двухэлектронные возбуждения не учитывались.

В работе используется атомная система единиц ( $m_e, \hbar, |e| = 1$ ).

## 2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ ПОДХОД

Расчет одночастичных волновых функций и энергий основного состояния системы проводился в рамках нерелятивистского одноконфигурационного приближения Хартри–Фока [14]. Амплитуды оптических переходов, учитывающие многоэлектронные корреляции, рассчитывались в приближении случайных фаз с обменом (ПСФО) [5, 15, 16]. Дипольные амплитуды оптических переходов в ПСФО могут быть записаны в виде

$$\langle m | \hat{D}(\omega) | i \rangle = \langle m | \hat{d} | i \rangle + \sum_{kj} \frac{\langle k | \hat{d} | j \rangle \langle mj | \hat{U} | ik \rangle}{\omega - \varepsilon_k + \varepsilon_j + i\delta}. \quad (1)$$

Суммирование во втором слагаемом подразумевает суммирование по области дискретного спектра и интегрирование по области непрерывного спектра, добавка  $\delta$  в знаменателе указывает направление обхода полюса при интегрировании,  $\omega$  — энергия фотона,  $\hat{U}$  — оператор кулоновского взаимодействия, включающий в себя прямое и обменное взаимодействие:

$$\langle mj | \hat{U} | ik \rangle = \langle mj | \hat{V} | ik \rangle - \langle mj | \hat{V} | ki \rangle, \quad (2)$$

а  $\langle m | \hat{d} | i \rangle$  — одночастичная амплитуда перехода [5, 17].

На языке диаграммной техники выражение (1) может быть изображено в виде диаграмм, представленных на рис. 2 [16].

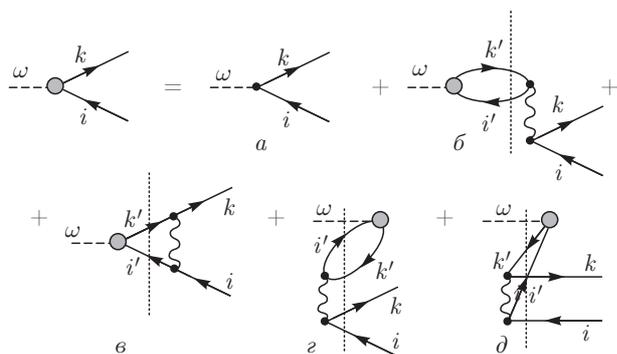


Рис. 2. Выражение для амплитуды взаимодействия в ПСФО на языке диаграммной техники Голдстоуна: *a* — одночастичная амплитуда взаимодействия, *b, c, e* — диаграммы прямого и обменного взаимодействий вперед по времени, *z, d* — диаграммы прямого и обменного взаимодействий назад во времени

Матричные элементы дипольных амплитуд и кулоновского взаимодействия вычислялись с использованием волновых функций, полученных в рамках приближения ХФ, причем волновые функции непрерывного спектра при данном подходе рассчитываются в поле замороженного остова. Это означает, что волновые функции заполненных состояний остаются неизменными до и после процесса фотоионизации, а наличие вакансий в остова учитывается с помощью коэффициентов Слейтера [14, 17].

Расчет волновых функций в поле замороженного остова, к сожалению, не всегда обеспечивает удовлетворительное согласие с экспериментом. В ряде случаев даже качественное согласие с экспериментом может быть достигнуто лишь с учетом перестройки атомного остова. Последовательный учет динамической перестройки атомного остова является трудноразрешимой задачей, однако этот процесс можно учесть в рамках модели статической перестройки атомного остова, полагая, что перестройка происходит достаточно быстро. Такой подход положен в основу обобщенного приближения случайных фаз с обменом — ОПСФО [15, 16]. В рамках этого метода волновые функции фотоэлектрона рассчитываются в поле атомного остова (или положительного иона, если рассматривается ионизация нейтрального атома), а энергии оболочек остова заменяются более точными или же экспериментальными значениями. В случае если экспериментальные потенциалы ионизации оболочек неизвестны, их точные значения могут быть получены с помощью поляризационных поправок к одночастичным энергиям.

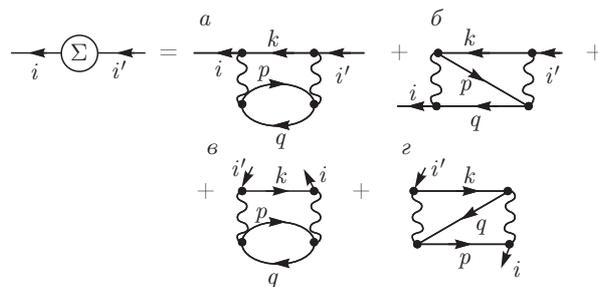


Рис. 3. Диаграммное изображение неприводимой СЭЧ для дырочных состояний, диаграммы *a, б* описывают прямое и обменное кулоновские взаимодействия «вперед во времени», *в, z* — соответственно «назад во времени»

Влияние поляризации атомного остова на состояния фотоэлектрона может быть описано в рамках метода, основанного на уравнении Дайсона (УД), широко используемого в теории рассеяния медленных электронов на многоэлектронных атомах [18] для учета дополнительного корреляционного межэлектронного взаимодействия. УД для волновой функции частицы, взаимодействующей с многоэлектронной системой, может быть записано в виде

$$\hat{H}_{HF}\tilde{\varphi}_E(\mathbf{r}) + \int \Sigma_E(\mathbf{r}, \mathbf{r}')\tilde{\varphi}_E(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' = E\tilde{\varphi}_E(\mathbf{r}), \quad (3)$$

где  $\hat{H}_{HF}$  — невозмущенный гамильтониан в приближении ХФ;  $\tilde{\varphi}_E(\mathbf{r})$  и  $E$  — соответственно одноэлектронные функции и энергия,  $\Sigma_E(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  — неприводимая собственнно-энергетическая часть (СЭЧ) функции Грина рассматриваемой частицы. При этом в рамках данного подхода могут быть сосчитаны поправки к волновым функциям и энергиям заполненных состояний, для которых матричные элементы неприводимой СЭЧ записываются в виде [5, 16]

$$\langle i | \Sigma_E | i' \rangle = \left( \sum_{q>F} \sum_{\substack{k>F \\ p>F}} + \sum_{q<F} \sum_{\substack{k<F \\ p>F}} \right) \times \frac{\langle i, p | \hat{U} | k, q \rangle \langle q, k | \hat{V} | p, i' \rangle}{E - E_q - E_k + E_p + i\delta(1 - 2n_q)}. \quad (4)$$

На языке диаграммной техники выражение (4) представлено на рис. 3 [16].

Учет поляризационных поправок для заполненных состояний электронной системы остова позволяет получить более точные волновые функции электронных оболочек и их энергии ионизации, при этом, как показали проведенные расчеты, значения последних отличаются от экспериментальных не более чем на 10 %.

При описании влияния поляризационного взаимодействия на спектр фотоэлектронов решение уравнения (3) для возбужденных состояний также может быть использовано при уточнении энергий и амплитуд переходов в дискретный спектр. После получения поляризованных функций с их помощью могут быть вычислены кулоновские и дипольные матричные элементы для дальнейшего расчета амплитуд фотопоглощения согласно уравнению (1). В представленной работе был использован другой подход для учета корреляций в возбужденных состояниях. Был развит подход, описанный в работе [19], где поляризационные поправки учитывались не в волновых функциях, а непосредственно в амплитудах оптических переходов:

$$\langle \Psi_\varepsilon | \hat{D} | \Psi_n \rangle = \frac{1}{1+i\pi \langle \psi_\varepsilon | \Sigma_E | \psi_\varepsilon \rangle} \left( \langle \psi_\varepsilon | \hat{D} | \Psi_n \rangle + \int \frac{\langle \psi_\varepsilon | \Sigma_E | \psi_\gamma \rangle \langle \psi_\gamma | \hat{D} | \Psi_n \rangle}{\varepsilon - \varepsilon_\gamma} d\varepsilon_\gamma \right). \quad (5)$$

Здесь интегрирование в скобках происходит по всему спектру хартри-фоковских состояний  $\gamma$ ;  $\langle \psi_\varepsilon | \hat{D} | \Psi_n \rangle$  и  $\langle \Psi_\varepsilon | \hat{D} | \Psi_n \rangle$  — амплитуды в ПСФО соответственно без учета и с учетом динамической поляризации в возбужденных состояниях,  $\langle \varepsilon | \Sigma_E | \varepsilon' \rangle$  — матричные элементы неприводимой СЭЧ функции Грина.

Следует отметить, что предложенный метод отличается от подхода, использованного в работе [19]. Во-первых, как показали расчеты, дипольные амплитуды, полученные с использованием приводимой СЭЧ, незначительно отличаются от аналогичных результатов на основе неприводимой СЭЧ, поэтому вычисления проводились с учетом последней. Во-вторых, в отличие от работы [19], уравнение (5) описывает поляризационные поправки к многочастичным амплитудам ПСФО, включающие внутри- и межканальные корреляции, а не к одночастичным вещественным дипольным амплитудам. Таким образом, при интегрировании второго слагаемого в скобках учитывалась как действительная, так и мнимая части дипольной амплитуды, сосчитанной в ПСФО путем решения уравнения (1).

### 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ РАСЧЕТОВ, ИОН Na<sup>-</sup>

В первой части работы рассматриваются результаты расчета сечений фотоионизации иона Na<sup>-</sup>. Со-

Таблица. Потенциалы ионизации оболочек иона Na<sup>-</sup>, эВ

	ХФ	ХФ + УД	Эксперимент
2s	72.15	60.78	—
2p	37.35	29.59	31.49 [30]
3s	0.36	0.552	0.548 [20]

поставление расчетных и экспериментальных данных показало, что для вычисления потенциалов ионизации электронных оболочек необходим учет поляризационных поправок к ХФ-энергиям. При этом вклад поляризационного взаимодействия в расчетные энергии в случае отрицательных ионов оказался значительно больше, чем в случае нейтральных атомов. Так, например, для 2p-оболочки расхождение расчетной и экспериментальной энергий составило примерно 5.85 эВ, что существенно больше, чем у нейтрального атома натрия: 2.85 эВ [4]. Таким образом, подтвердилось, что отрицательный ион натрия является сильнокоррелированной системой, в которой поляризационные поправки необходимо учитывать при расчете не только потенциала ионизации наружной 3s-оболочки, но также и энергий 2p- и 2s-оболочек. Как видно в таблице, в которой для сравнения приведены расчетные и экспериментальные значения энергий, для 2p-оболочки энергия, полученная с учетом поляризационных поправок, находится в гораздо лучшем согласии с экспериментальным значением, чем в приближении ХФ. Ввиду отсутствия достоверного экспериментального значения энергии 2s-оболочки, в дальнейших расчетах использовалось значение, найденное с учетом динамического поляризационного потенциала путем решения уравнения Дайсона.

Предварительный расчет сечений фотоионизации иона Na<sup>-</sup> был проведен в рамках ПСФО в приближении замороженного остова с учетом четырех парциальных каналов фотоионизации: 3s- $\varepsilon p$ , 2p- $\varepsilon s$ , 2p- $\varepsilon d$  и 2s-n( $\varepsilon$ )p. Использование приближения замороженного остова означает, что волновые функции заполненных электронных оболочек предполагаются неизменными до и после процесса фотоионизации. На рис. 4, 5 изображены полученные зависимости сечения фотопоглощения от энергии фотона при энергиях  $\hbar\omega \leq 3$  эВ.

Расчет для припороговой области в рамках ПСФО в приближении замороженного остова проводился с использованием феноменологического статического поляризационного потенциала [5]:

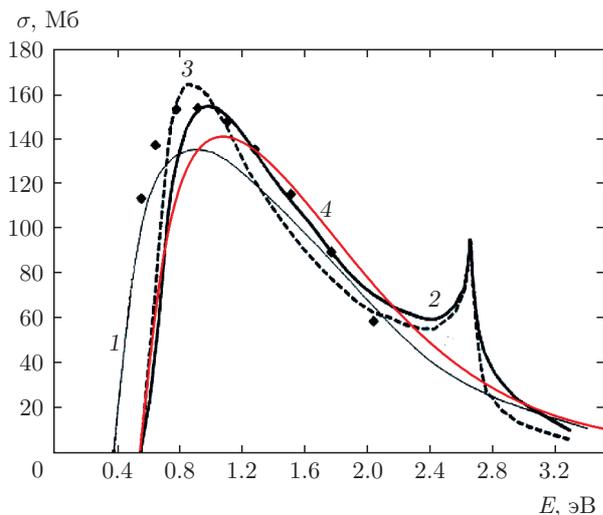


Рис. 4. Расчетные зависимости сечения фотопоглощения от энергии фотона для иона  $\text{Na}^+$  в области энергий вблизи порога ионизации  $3s$ -оболочки: кривая 1 — ПСФО без поляризации [24], 2 и 3 — результат расчета соответственно в рамках многоконфигурационного приближения ХФ и метода сильной связи [11], черные квадраты — ПСФО с поляризационными поправками к волновым функциям фотозлектрона [25], кривая 4 — результат настоящей работы

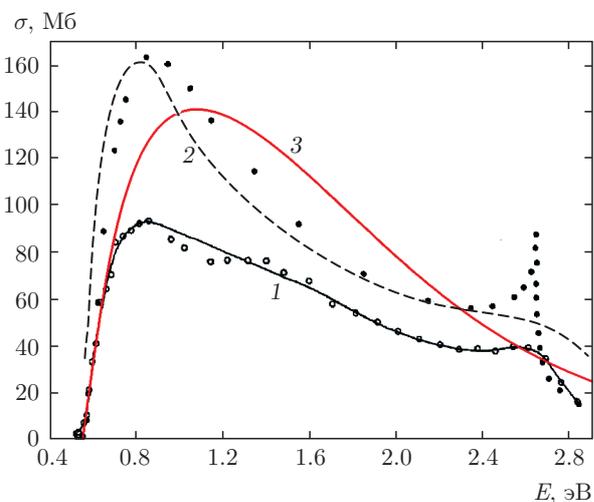


Рис. 5. Зависимости сечения фотопоглощения от энергии фотона для иона  $\text{Na}^+$  в области энергий вблизи порога ионизации  $3s$ -оболочки. Светлые точки и кривая 1 — экспериментальные данные [27], кривая 2 — расчет в рамках метода Бете–Лэнгмюра [26], темные точки — расчет [28], кривая 3 — результаты расчета данной работы, полученные в рамках ПСФО в поле поляризованного замороженного остова

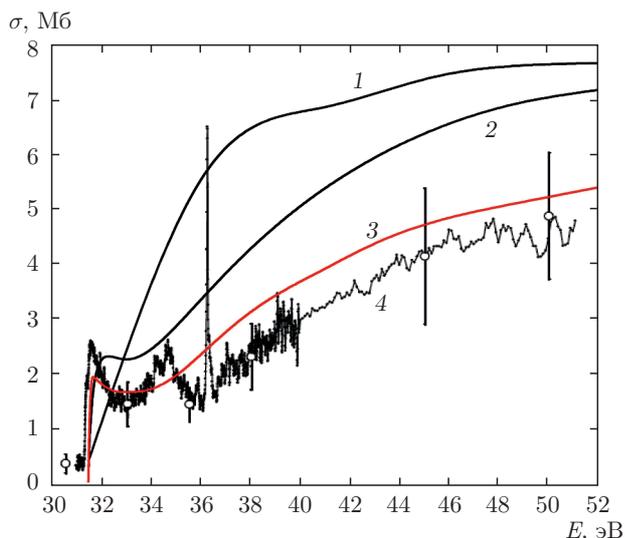
$$\varphi_{polar} = -\frac{\alpha}{2(r^2 + b^2)}, \quad (6)$$

где  $\alpha$  — статическая дипольная поляризуемость системы, а  $b$  — параметр, который традиционно подбирается таким образом, чтобы получить значения потенциалов ионизации наружных оболочек основного состояния близкие к экспериментальным, или чтобы получить необходимые сдвиги фаз волновых функций непрерывного спектра при описании состояний непрерывного спектра. В данной работе для построения потенциала (6) при описании парциального сечения внешней оболочки иона натрия была использована статическая дипольная поляризуемость нейтрального атома натрия — 162 ат. ед. [2], а значение параметра  $b = 9.52$  выбиралось таким образом, чтобы расчетное значение энергии  $3s$ -оболочки совпало с экспериментальным [20].

Характерной особенностью сечений фотоионизации наружных оболочек отрицательных ионов многоэлектронных атомов является высокое значение сечения вблизи порога [21–23]. Это можно объяснить высокой степенью перекрытия волновых функций внешних оболочек и волновых функций фотозлектрона при низких энергиях. Как видно на рис. 4, результаты расчетов, проведенных в рамках ПСФО [24], метода сильной связи и многоконфигурационного метода ХФ [11] в припороговой области находятся в согласии с нашими данными, за исключением пика в области 2.6 эВ. Более того, представленные на рис. 5 зависимости показывают, что наши расчетные данные находятся в качественном согласии и с результатами вычислений в рамках метода Бете–Лэнгмюра [26], использующего экспериментальные фазы рассеяния электронов на нейтральных атомах.

Тем не менее, как видно на рис. 5, наблюдается значительное численное рассогласование расчетных и экспериментальных данных. Максимум экспериментального сечения составляет 95 Мб, в то время как величина расчетного максимума, полученного в данной работе, достигает 140 Мб. В то же время авторы эксперимента [27] упоминают, что достоверность полученных в их работе экспериментальных значений сечений для отрицательных ионов натрия может вызывать сомнения в силу неопределенности условий пересечения пучков ионов и электромагнитных волн.

Следует отметить, что в расчетной зависимости в области энергий 2.6 эВ у авторов [11] находится ярко выраженный резонансный пик, вызванный открытием двухэлектронного канала  $3p^2(^1S)-3p(^2S)\epsilon s$ , не учитываемого в наших

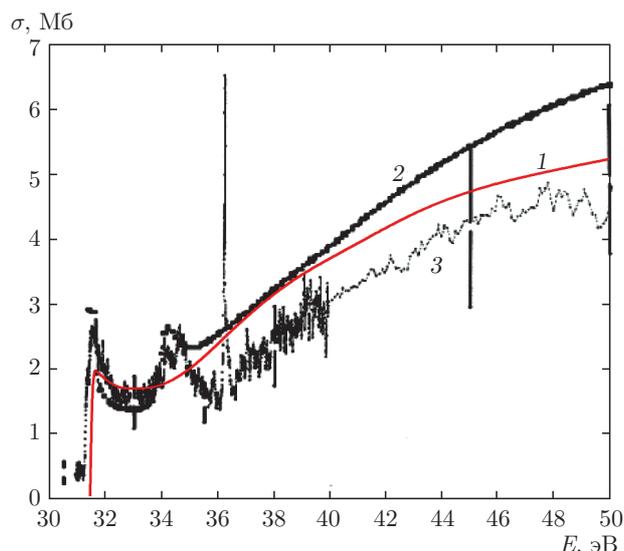


**Рис. 6.** Зависимости сечения фотопоглощения  $2p$ -оболочки отрицательного иона натрия от энергии фотона: 1 — результаты расчета в рамках ПСФО, 2 — результаты расчета в рамках ОПСФО, 3 — результаты расчета в рамках ОПСФО с учетом поляризации в непрерывном спектре, 4 — экспериментальные данные [29]

вычислениях, основной целью которых являлось исследование роли поляризационного взаимодействия. Существенное расхождение результатов расчетов *ab initio* позволяет согласиться с мнением авторов работы [27] по поводу возможной недостоверности имеющихся экспериментальных значений сечения фотопоглощения отрицательного иона  $\text{Na}^-$  в припороговой области.

В случае ионизации  $2p$ -оболочки иона натрия согласие результатов расчета на основе ПСФО с экспериментальными данными оказалось еще хуже, как видно на рис. 6, где для сравнения приведены расчетная и экспериментальная зависимости [29] сечения фотопоглощения от энергии фотона в области энергий выше порога ионизации этой оболочки. Полученная зависимость не воспроизводит экспериментальную кривую не только количественно, но и качественно.

Как было продемонстрировано в работе [30], улучшение качественного согласия расчетных и экспериментальных зависимостей может быть достигнуто путем учета статической перестройки атомного остова на основе ОПСФО. В нашей работе при расчете амплитуд (1) в рамках данного подхода была использована экспериментальная энергия ионизации  $2p$ -оболочки, а для потенциала ионизации  $2s$ -оболочки было взято значение, полученное с учетом динамической поляризации, приведенное в таб-



**Рис. 7.** Сравнение результатов расчета ОПСФО с учетом поляризации (кривая 1) с результатами расчета из работы [30] (кривая 2) и результатами эксперимента [29] (кривая 3)

лице. Матричные элементы одночастичных амплитуд и кулоновского взаимодействия вычислялись с использованием волновых функций замороженного остова и функций непрерывного спектра, рассчитанных в самосогласованном поле атомного остова с образовавшимися вакансиями в соответствующих оболочках. Полученная зависимость представлена на рис. 6. Экспериментальный пик в области энергий 34–35 эВ, согласно [29], может быть связан с двухэлектронным возбуждением, а узкая линия при энергии 36.2 эВ объясняется автоионизационным резонансом перед открытием канала двухэлектронной ионизации. В остальной области энергий полученная зависимость качественно воспроизводит экспериментальную кривую, но при этом сохраняется существенное количественное расхождение.

Для дальнейшего улучшения согласия расчетных и экспериментальных зависимостей сечения фотоионизации  $2p$ -оболочки отрицательного иона натрия была осуществлена попытка учета дополнительных поляризационных поправок для амплитуд дипольных переходов, рассчитанных в приближении ОПСФО, на основе подхода, описанного уравнением (5). При этом поляризационные поправки учитывались для парциального канала  $2p-\epsilon d$ , так как именно этот канал вносит основной вклад в общее сечение, а не канал  $2p-\epsilon s$ . На рис. 6 представлен результат расчета сечения, выполненный в рамках данного подхода.

Таким образом, как видно на рис. 7, расчет, выполненный на основе ОПСФО с учетом влияния ди-

намической поляризации остова на состояния фотоэлектрона, показал наилучшее согласие как с имеющимися экспериментальными данными, так и с результатами вычислений из работы [30] в области низких энергий.

Некоторые различия, в частности, несколько большую высоту припорогового пика и меньшую величину сечения в области энергий 33 эВ можно объяснить тем, что в работе [30] в расчет было включено двухэлектронное возбуждение (канал  $2p-\varepsilon s$  с одновременным дискретным возбуждением  $3s-3p$ ), экспериментальный пик которого находится в области энергий 34–35 эВ. В ряде случаев наличие подобных возбужденных состояний в спектре может приводить к снижению величины общего сечения фотопоглощения в области близких энергий. В интервале энергий 36–40 эВ расчетные сечения практически совпадают, но далее с ростом энергии фотона наш расчет демонстрирует лучшее согласие с экспериментальными данными. Это объясняется тем, что при вычислениях в работе [30] поляризация волновых функций непрерывного спектра учитывалась с помощью феноменологического СПП, учитывающего сдвиги фаз волновых функций фотоэлектронов вследствие поляризации электронного остова. Статический поляризационный потенциал удовлетворительно учитывает эффекты поляризации при малых энергиях. Однако с ростом энергии нелокальность  $\Sigma_E$  начинает играть заметную роль, что приводит к расхождению результатов с СПП. Это наглядно демонстрирует согласие результатов при энергиях ниже 40 эВ и заметное их рассогласование при более высоких энергиях. Таким образом, из сравнения обеих расчетных зависимостей можно сделать вывод, что учет поляризационных поправок во всем диапазоне энергий фотоэлектрона требует учета динамической поляризации.

Тем не менее даже после включения поляризационных поправок сохраняется видимое расхождение между расчетной и экспериментальной зависимостями сечения фотоионизации. Так, практически во всем диапазоне энергий 35–50 эВ различие в сечениях составляет около 0.5 Мб. Это различие может быть объяснено использованием приближения статической перестройки остова, а также тем, что в расчетах не учитывалось послестолкновительное взаимодействие, обусловленное двухэлектронными процессами. Кроме того, с энергии фотона 60.78 эВ начинается процесс ионизации  $2s$ -оболочки по каналу  $2s-n(\varepsilon)p$ . Однако парциальное сечение этого канала составляет около 0.3 Мб вблизи порога ионизации с последующим монотонным спадом, и, таким

образом, канал  $2s-n(\varepsilon)p$  дает незначительный вклад в общее сечение фотопоглощения.

В случае отрицательного иона  $\text{Na}^-$  остается открытым вопрос наличия дискретных возбужденных состояний. В случае существования таковых, их влияние должно проявляться в спектре фотопоглощения в виде пиков автоионизационных резонансов [3,4]. В работе [31] по рассеянию медленных электронов на нейтральных атомах указывается на существование триплетных дискретных уровней у всех отрицательных ионов щелочных металлов вплоть до цезия. Однако эти уровни не являются оптически активными, и переходы в них из основного состояния запрещены в электрическом дипольном приближении. Тем не менее, все еще остается открытым вопрос о наличии дискретных возбужденных состояний при фотопоглощении с глубоких электронных оболочек. Проведенный анализ фаз волновых функций непрерывного спектра, рассчитанных в приближении Хартри–Фока для электрона в поле ионного остова канала  $2p-\varepsilon s$ , показал сдвиг фазы 11.97 при энергии 0.034 эВ. Согласно теореме Левинсона [32], количество связанных состояний в потенциальной яме должно быть равно разности фаз волновой функции непрерывного спектра с тем же угловым моментом при нулевой энергии и при энергии, стремящейся к бесконечности. В основном состоянии иона натрия присутствуют три оболочки с орбитальным моментом, равным нулю. Это говорит о том, что либо существует дискретное возбуждение  $2p-4s$ , либо дополнительный набег фазы свидетельствует о существовании квазидискретного состояния в непрерывном спектре. В то же время, проведенные расчеты не обнаружили существования дискретного возбуждения, соответствующего дипольному переходу  $2p-4s$ .

Тем не менее одно возбужденное дискретное состояние было обнаружено в канале  $2s-n(\varepsilon)p$ . Корреляционное взаимодействие наблюдается между дискретным переходом  $2s-3p$  и парциальными каналами  $2p-\varepsilon d$  и  $2p-\varepsilon s$ , что приводит к появлению узкого автоионизационного пика шириной 0.04 эВ при энергии фотона 59.38 эВ, рис. 8. Однако в отсутствие экспериментального подтверждения наличия этого резонанса достоверность полученных данных вызывает определенные сомнения, так как расчетное значение энергии  $4s$ -уровня в приближении замороженного остова составляет  $-1.426$  эВ, что примерно на 0.9 эВ ниже, чем порог ионизации  $3s$ -оболочки. Возможно это есть результат использования приближения замороженного остова. Тем не менее сдвиг фазы функций непрерывного спектра канала  $2s-\varepsilon p$  под-

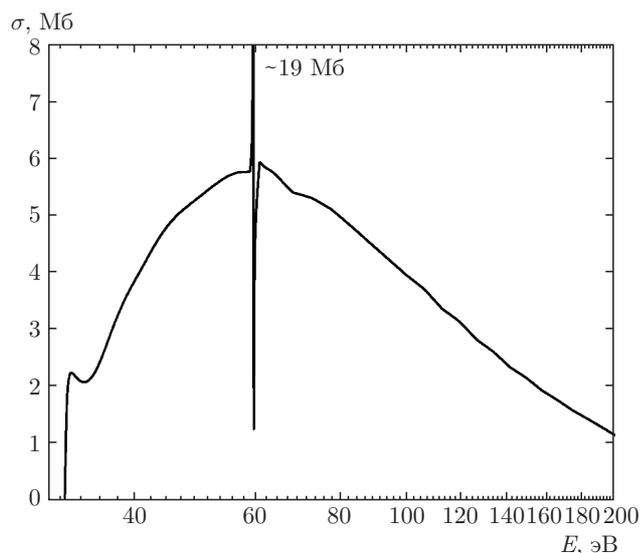


Рис. 8. Расчетное сечение фотопоглощения иона  $\text{Na}^-$  в диапазоне энергий фотона 31–200 эВ

тверждает существование этого уровня, который, возможно, будет впоследствии обнаружен экспериментально, несмотря на малую ширину линии.

#### 4. РЕЗУЛЬТАТЫ ЧИСЛЕННОГО ЭКСПЕРИМЕНТА, ИОНЫ $\text{K}^-$ И $\text{Rb}^-$

Расчеты сечений фотоионизации отрицательных ионов калия и рубидия проводились по той же схеме, что и для натрия. При этом даже вычисления на основе ПСФО в поле замороженного остова с учетом статического поляризационного потенциала для ионов калия и рубидия в области энергий вблизи порога ионизации внешних оболочек показали заметно лучшее согласие с экспериментом, чем это наблюдалось в случае иона натрия, что демонстрируют приведенные на рис. 9 зависимости соответствующих парциальных сечений фотоионизации.

При построении СПП (6) для расчета сечения фотоионизации иона калия использовалось значение поляризуемости нейтрального атома  $\alpha = 290$  ат. ед. [2] и параметр  $b = 10.235$ , для иона рубидия —  $\alpha = 320$  ат. ед. [2] и параметр  $b = 10.24$ . Полученные в результате проведенных вычислений сечения, как видно на рис. 9, демонстрируют качественное согласие с экспериментом, причем, как и в случае иона натрия, основной вклад в расчетные значения дают внутриканальные корреляции. Тем не менее в профилях сечений присутствуют заметные расхождения, схожие для обеих ситуаций. В области энергий 1.6–2.4 эВ на экспериментальных

кривых присутствует горб, происхождение которого может быть связано с процессами двухэлектронных возбуждений, не учитываемых в наших расчетах. Вычисления, выполненные в многоконfigurационном приближении ХФ для иона калия [11], показали, что в этом интервале энергий находятся пороги ионизации канала из дважды возбужденного состояния  $4p^2(^1S)-4p(^2S)\epsilon s$  при энергии около 2.3 эВ [11]. Аналогично, в случае иона рубидия соответствующий канал  $5p^2(^1S)-5p(^2S)\epsilon s$  открывается в окрестности 2.06 эВ [20]. Таким образом, на профилях сечений следует ожидать появление пика, подобного пику на рис. 5 при энергии 2.6 эВ. Также можно ожидать, что межканальные корреляции, связанные с включением двухэлектронных каналов фотоионизации, приведут к смещению расчетных максимумов сечений в область более низких энергий, и соответственно, к лучшему согласованию расчетных и экспериментальных данных.

Для оценки вклада поляризации в сечения фотопоглощения глубоких оболочек отрицательных ионов был произведен сравнительный расчет для процесса ионизации  $3p$ -оболочки отрицательного иона  $\text{K}^-$ , сечение которого представлено на рис. 10. Расчетное значение энергии ионизации в приближении ХФ составило 22.71 эВ, в то время как учет поляризационных поправок на основе уравнения (3) для дырочного  $3p$ -состояния дало результат 20.29 эВ. Последнее значение энергии использовано при проведении расчетов в рамках ОПСФО. К сожалению, аналогичные расчеты для глубоких оболочек столь тяжелых элементов становится существенным учет релятивистских эффектов.

На приведенной на рис. 10 зависимости видно, что результаты в ПСФО и в ОПСФО заметно различаются лишь в припороговом диапазоне энергий. Это можно объяснить тем, что при низкой энергии фотоэлектрон больше проводит времени вблизи электронного остова, испытывая значительное влияние его перестройки. Ионизация  $3p$ -оболочки происходит по двум каналам:  $3p-\epsilon s$  и  $3p-\epsilon d$ . Причем ионизация по основному каналу в  $d$ -состояние, как и в случае отрицательного иона  $\text{Na}^-$ , дает преобладающий вклад в общее сечение. Наибольшее значение сечения в ОПСФО достигается при 28 эВ, и вклад парциального сечения  $3p-\epsilon d$  при этой энергии составляет примерно 43 Мб, в то время как канал  $3p-\epsilon s$  дает вклад лишь 3.2 Мб.

Учет поляризационных поправок в рамках подхода, описываемого уравнением (5), для канала  $3p-\epsilon d$  вновь показал значительное уменьшение се-

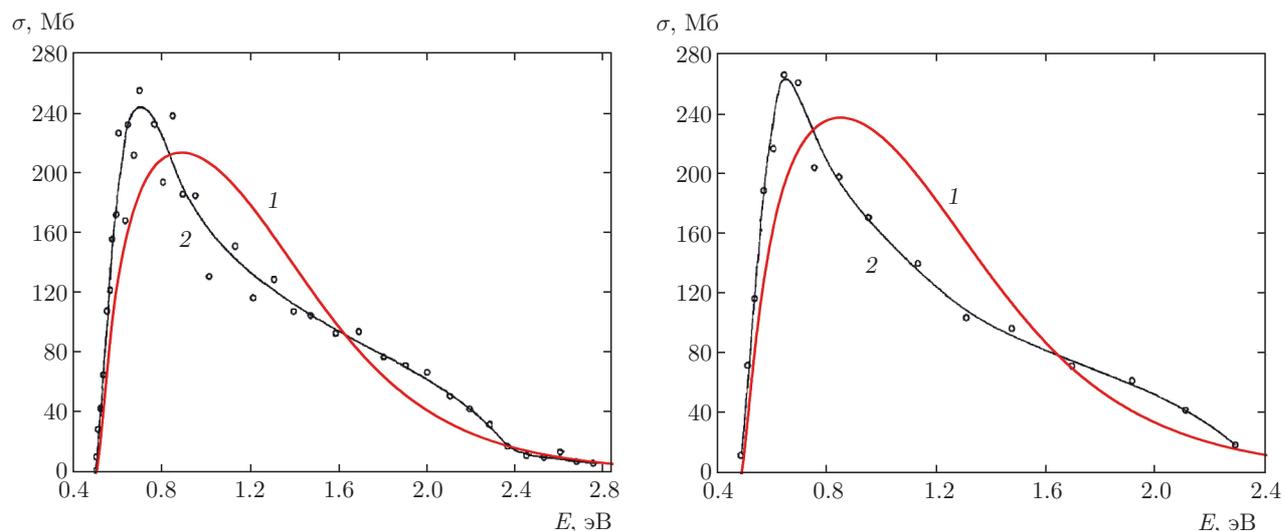


Рис. 9. Расчетные зависимости сечения фотопоглощения от энергии фотона для ионов  $K^-$  (слева) и  $Rb^-$  (справа) в области энергий вблизи порога ионизации внешних оболочек (соответственно  $4s$  и  $5s$ ): кривые 1 — ПСФО с учетом СПП, кривые 2 — эксперимент [27]

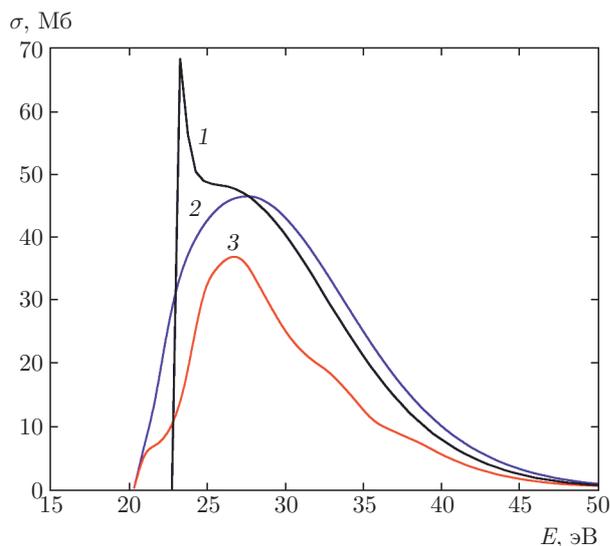


Рис. 10. Расчетные сечения фотопоглощения для  $3p$ -оболочки иона  $K^-$ , кривая 1 — ПСФО, кривая 2 — ОПСФО, кривая 3 — ОПСФО с учетом поляризации

чения фотопоглощения во всем диапазоне энергий. При этом в припороговой области 20–22 эВ появились признаки формирования ступеньки, характерной для появления квазисвязанного состояния при ионизации глубоких оболочек многих отрицательных ионов [8]. Возможно, что дополнительный учет двухэлектронных возбуждений приведет к образованию ясно выраженного припорогового пика.

## 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Как показали расчеты, основной вклад в парциальные сечения фотоионизации внешних оболочек отрицательных ионов щелочных металлов в припороговой области вносят внутриканальные корреляции. Сравнение результатов проведенных расчетов для отрицательного иона  $Na^-$  с имеющимися экспериментальными данными показало заметное расхождение между расчетными и экспериментальными сечениями фотоионизации. Тем не менее, полученные расчетные значения находятся в удовлетворительном согласии с результатами как других расчетов *ab initio*, так и с результатами полуэмпирических расчетов, что позволяет согласиться с мнением авторов [27] о недостаточной достоверности экспериментальных данных по припороговым сечениям иона  $Na^-$ .

Сравнительный анализ проведенных вычислений для ионов  $K^-$  и  $Rb^-$  показал удовлетворительное совпадение с экспериментальными данными по припороговым сечениям данных ионов. Поскольку одноэлектронные хартри-фокковские энергии оболочек отличаются от соответствующих экспериментальных потенциалов ионизации, оправдано использование феноменологического СПП для учета точного порога ионизации внешней оболочки. Можно предположить, что лучшего совпадения расчета с экспериментом удастся достичь при учете двухэлектронных возбуждений.

В случае фотоионизации глубоких оболочек удалось достичь удовлетворительного согласия с экспериментальными данными. Для корректного описания фотоионизации глубоких оболочек необходимо как учет перестройки электронного остова, так и включение динамической поляризации одновременно для оболочек основного состояния и состояний непрерывного спектра фотоэлектронов. При переходе от более легких к более тяжелым многоэлектронным отрицательным ионам наблюдалось улучшение согласия экспериментальных и расчетных результатов. Помимо этого, в подобных системах, обладающих большей поляризуемостью, чем ион натрия, есть основания ожидать появление автоионизационных пиков, подобных изображенному на рис. 8, связанных с наличием возбужденных состояний в области дискретного спектра.

## ЛИТЕРАТУРА

1. M. Masili and J. J. De Groote, *Phys. Rev. A* **70**, 054501 (2004).
2. А. А. Радциг, Б. М. Смирнов, *Параметры атомов и атомных ионов*, Энергоатомиздат, Москва (1986).
3. А. В. Коновалов, А. Н. Ипатов, *ЖЭТФ* **150**, 868 (2016).
4. А. В. Коновалов, А. Н. Ипатов, *Научно-технические ведомости СПбПУ (Физ.-мат. науки)* № 1(237), 86 (2016).
5. М. Я. Амусья, *Атомный фотоэффект*, Наука, Москва (1987).
6. Н. Kjeldsen and P. Andersen, *J. Phys. B: Atom. Mol. Opt. Phys.* **34**, 353 (2001).
7. N. Berrah, J. D. Bozek, and A. A. Wills, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 253002 (2001).
8. T. W. Gorczyca, *Rad. Phys. and Chem.* **70**, 407 (2004).
9. Chien-Nan Liu and A. F. Starace, *Phys. Rev. A* **58**, 4997 (1998).
10. J. Dellwo, Y. Liu, C. Y. Tang, D. J. Pegg, and G. D. Alton, *Phys. Rev. A* **46**, 3924 (1992).
11. D. L. Moores and D. W. Norcross, *Phys. Rev. A* **10**, 1646 (1974).
12. C. A. Ramsbottom, K. L. Bell, and K. A. Berrington, *J. Phys. B: Atom. Mol. Opt. Phys.* **27**, 2905 (1994).
13. G. Haefliger, I. Yu. Kiyan, D. Hanstorp, and B. J. Davies, *Phys. Rev. A* **59**, 3655 (1999).
14. Д. Хартри, *Расчеты атомных структур*, Изд-во иностр. лит., Москва (1960).
15. М. Я. Амусья, В. К. Иванов, *УФН* **152**, 185 (1987).
16. М. Я. Амусья, В. К. Иванов, Н. А. Черепков и др., *Процессы в многоэлектронных атомах*, Наука, Санкт-Петербург (2006).
17. M. Ya. Amusya and L. V. Chernysheva, *Computation of Atomic Processes*, Inst. of Phys. Publ., Bristol-Philadelphia (1997).
18. G. F. Gribakin, B. V. Gul'tsev, V. K. Ivanov, and M. Y. Kuchiev, *J. Phys. B: Atom. Mol. Opt. Phys.* **23**, 4505 (1990).
19. V. K. Ivanov, L. P. Krukovskaya, and G. Yu. Kashenock, *J. Phys. B: Atom. Mol. Opt. Phys.* **29**, 313 (1996).
20. T. A. Patterson, H. Hotop, A. Kasdan, and D. W. Norcross, *Phys. Rev. Lett.* **32**, 189 (1974).
21. G. F. Gribakin, B. V. Gul'tsev, V. K. Ivanov, and M. Yu. Kuchiev, *Fizika. Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved.* **33**, 86 (1990).
22. C. Froese Fischer and J. E. Hansen, *Phys. Rev. A* **44**, 1559 (1991).
23. G. F. Gribakin, B. V. Gul'tsev, V. K. Ivanov, and M. Yu. Kuchiev, *J. Phys. B: Atom. Mol. Opt. Phys.* **23**, 4505 (1990).
24. M. Ya. Amusia, G. F. Gribakin, V. K. Ivanov, and L. V. Chernysheva, *J. Phys. B: Atom. Mol. Opt. Phys.* **23**, 385 (1990).
25. V. K. Ivanov, *J. Phys. B: Atom. Mol. Opt. Phys.* **32**, 67 (1999).
26. T. L. John and A. R. Williams, *J. Phys. B: Atom. Mol. Opt. Phys.* **5**, 1662 (1972).
27. H. J. Keiser, E. Heinicke, R. Rackwitz, and D. Feldmann, *Z. Physik* **270**, 259 (1974).
28. D. W. Norcross and D. L. Moores, *Atomic Physics*, Vol. 3, p. 261, ed. by G. K. Walters and S. J. Smith, Plenum Press, New York (1973).
29. A. M. Covington et al., *J. Phys. B: Atom. Mol. Opt. Phys.* **34**, 735 (2001).
30. В. К. Иванов, П. И. Яцышин, *ЖТФ* **79**, 10 (2009).
31. A. R. Johnston and P. D. Burrow, *J. Phys. B: Atom. Mol. Opt. Phys.* **15**, 745 (1982).
32. П. Береги, Б. Н. Захарьев, С. А. Ниязгулов, *Физика элементарных частиц и атомного ядра*, **4**, 512 (1973).