УДК 535.34-32 : 539.19 + 539. 2
© 1993

ДИНАМИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ ФОРМИРОВАНИЯ ЛОКАЛИЗОВАННЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ МНОГОАТОМНЫХ СИСТЕМ В УЛЬТРАМЯГКОЙ РЕНТГЕНОВСКОЙ ОБЛАСТИ СПЕКТРА

Павлычев А. А., Виноградов А. С., Степанов А. П., Шулаков А. С.

Институт физики Санкт-Петербургского университета,
198904, Петергоф, Санкт-Петербург, Россия

(Поступило в Редакцию 16 апреля 1993 г.)

Рассмотрены высоковозбужденные состояния молекул и твердых тел, возникающие при поглощении рентгеновского излучения и радиационном захвате электронов с энергиями в диапазоне от нескольких сотен до нескольких тысяч электрон-вольт. Проведен анализ влияния динамического экранирования, дисперсии показателя преломления фотоэлектронных волн, резонансных и других эффектов в окружении на формирование структуры высоковозбужденных состояний, а также взаимосвязь этой структуры с параметрами ближнего порядка в веществе.

1. Введение

Исследования ближнего порядка (БП) в твердых телах, во многом определяющего характер электронных и оптических явлений, представляют собой фундаментальную задачу физики твердого тела [1]. Большими возможностями в изучении локального пространственного расположения атомов, их электронного строения, энергетического распределения плотности незанятых электронных состояний и других характеристик БП обладают методы ультрамягкой рентгеновской абсорбционной спектроскопии и спектроскопии радиационного захвата электронов (или обращенной фотоэмиссии, (ОФЭ)). В условной зонной схеме твердого тела одноэлектронные переходы, соответствующие этим процессам, показаны на рис. 1.

Рентгеновская абсорбционная спектроскопия традиционно рассматривается как метод исследования энергетического распределения плотности свободных электронных состояний (состояний зоны проводимости) в твердом теле [1–5]. Однако сложившиеся к настоящему времени методы теоретического анализа экспериментальных результатов (методы, основанные на зонной теории твердого тела, на приближении МО ЛКАО и метод многократно рассеянных волн) не в полной мере учитывают специфику процесса поглощения излучения остовными оболочками атомов, заключающуюся в формировании пространственно сильно локализованных возбужденных состояний, обладающих высокой чувствительностью к БП в твердом теле.

В рамках перечисленных теоретических методов анализ распространения электронов, образовавшихся в результате поглощения рентгеновского кванта в сложных многоатомных системах, становится крайне трудной задачей. Вместе с тем очевидно, что именно динамические эффекты (ДЭ) во многом определяют структуру локализованных возбужденных состояний твердого тела, особенности наблюдаемых электронных и оптических явлений, а также качество определяемых

ВАНИЯ ЛОКАЛИЗОВАННЫХ
ОГОАТОМНЫХ СИСТЕМ
ОЙ ОБЛАСТИ СПЕКТРА

панов А. П., Шулаков А. С.

гского университета,
тербург, Россия

апреля 1993 г.)

ел и твердых тел, возникающие при погло-
ите электронов с энергиями в диапазоне от
. Проведен анализ влияния динамического
тоэлектронных волн, резонансных и других
ковозбужденных состояний, а также взаимо-
в веществе.

ие

твердых телах, во многом опреде-
ских явлений, представляют собой
тела [1]. Большими возможностями
исположения атомов, их электронного
лотности незанятых электронных со-
т методы ультрамягкой рентгеновской
ии радиационного захвата электронов
условной зонной схеме твердого тела
е этим процессам, показаны на рис. 1.
скопия традиционно рассматривается
распределения плотности свободных
проводимости) в твердом теле [1–5].
ени методы теоретического анализа
основанные на зонной теории твердого
д многократно рассеянных волн) не в
сса поглощения излучения остовными
ормировании пространственно сильно
, обладающих высокой чувствительно-

ких методов анализ распространения
поглощения рентгеновского кванта в
ится крайне трудной задачей. Вместе с
эффекты (ДЭ) во многом определяют
состояний твердого тела, особенности
явлений, а также качество определяемых

параметров БП. Таким образом, исследования высоковозбужденных состояний в молекулах и твердых телах в рамках существующих теоретических подходов сталкиваются с трудностями, которые приводят к потере информации об электронном и атомном строении твердых тел.

Как видно из диаграммы, показанной на рис. 1, процесс радиационного захвата электронов в общем случае не связан с образованием пространственно сильно локализованного остовного возбужденного состояния атома в твердом теле. Поэтому в отличие от процесса поглощения рентгеновских лучей выделить центр распространения электронной волны конечного состояния оказывается невозможным. Невозможным оказывается и получение информации об энергетической структуре локальной плотности незаполненных электронных состояний, являющейся характеристикой БП в твердом теле. Однако в тех случаях, когда энергия налетающих электронов оказывается в области потенциалов ионизации остовных уровней атомов, возникают условия для конкуренции каналов прямого радиационного захвата и других излучательных процессов, связанных с образованием локализованного остовного возбужденного состояния. В этих условиях можно ожидать проявление эффекта динамического экранирования канала прямого радиационного захвата виртуальными возбуждениями атомов, индуцированными налетающими первичными электронами. Эффект динамического экранирования должен проявляться в резко немонотонной зависимости характеристик спектра радиационного захвата от энергии первичных электронов в области соответствующих потенциалов ионизации остовных уровней атомов. Эта зависимость уже содержит информацию о локальной электронной структуре БП и ее анализ может существенно расширить информативность спектроскопии радиационного захвата в ультрамягкой рентгеновской области. На существование эффектов динамического экранирования указывают результаты исследований [6, 7].

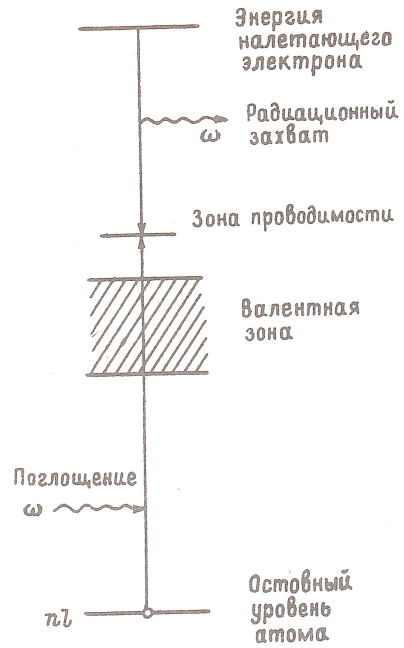


Рис. 1. Единая энергетическая схема исследуемых процессов.

В данной работе основное внимание уделяется рассмотрению ДЭ формирования локализованных (остовных) возбужденных состояний твердых тел в процессах поглощения ультрамягких рентгеновских лучей и радиационного захвата электронов. В случае формирования рентгеновского спектра поглощения (РСП) эти эффекты имеют экстраатомную природу. Они связаны с динамическим характером рассеяния фотоэлектронной волны на атомах ближайшего окружения, образующих анизотропную и радиально неоднородную среду — окружение, экранирующую потенциал ионизируемого атома.

Процесс рентгеновского поглощения в молекулах и твердых телах в данной работе рассматривается в рамках квазиатомной модели [8, 9], в основе которой лежит атомный фотоэффект [10, 11], спектральная зависимость которого искажена воздействием создаваемого всеми соседними атомами внешнего поля. Динамические эффекты в спектрах радиационного захвата рассматриваются в приближении случайных фаз с обменом [10]. Приводятся результаты расчета ДЭ для трехзарядного иона лантана, а также результаты расчета интенсивности прямого канала захвата для атомов РЗЭ переходных металлов первого периода.

2. Квазиатомный подход

Всесторонние исследования взаимодействия рентгеновского излучения с атомами, молекулами и твердыми телами позволяют предложить квазиатомную модель процессов фотопоглощения и фотоионизации внутренних электронных оболочек многоатомных систем. Процесс рентгеновского поглощения будем представлять происходящим в два этапа: 1) собственно поглощение кванта и отрыв электрона и 2) распространение фотоэлектрона в веществе. Так как ионизуемая оболочка локализована внутри атомного остова, то процесс на расстояниях порядка характерных размеров остовной оболочки протекает подобно атомному. Здесь поле соседних атомов значительно слабее собственного поля атома. Вне атомного остова фотоэлектронная волна испытывает сильную деформацию, вызванную действием окружения. Эта деформация — основная причина изменений спектральной зависимости фотопоглощения (тонкой структуры (ТС) РСП) и фотоионизации остовных оболочек в многоатомной системе от соответствующих зависимостей, наблюдаемых для свободных атомов или ионов. Сложность описания распространения фотоэлектронных волн в веществе связана как с большим числом рассеивателей, так и с высокой вероятностью многократного рассеяния на них. Прогресса в этом направлении можно ожидать, если вместо рассмотрения взаимодействия электронных волн с каждым атомом в отдельности, как это делается в многоцентровых методах, например [12–15], рассмотреть их взаимодействие со всей совокупностью окружающих атомов сразу [8, 9, 16, 17]. Такой подход приводит к представлению об электронно-оптических свойствах окружения атома в веществе. Отражательная и пропускающая способности, показатель преломления и функция энергетических потерь электрона в окружении характеризуют локальные электронно-оптические свойства среды. Их анализ является важным промежуточным этапом на пути изучения взаимосвязи ТСРСП-БП.

Изменения в сечении атомного n_0l_0—El-перехода в результате перерассеяния электрона, выбитого из остовной n_0l_0-оболочки атома в веществе, описываются функцией [8, 13, 18]

$$M_{\Gamma}(k) = \mathrm{Re}\left[\frac{1+\mathbf{BS}}{1-\mathbf{BS}}\right]_{\Gamma,\Gamma}, \tag{1}$$

где 1 — единичная матрица, S и B — матрицы рассеяния и отражения. Элементы $\{B_{ll'\mathrm{T}}\}$ суть амплитуды волн, сходящихся (отраженных) к центру ионизуемого атома; l и l' — орбитальные моменты фотоэлектрона до и после взаимодействия с окружением, Г — индекс неприводимого представления точечной группы симметрии атома в многоатомной системе. Связь B с потенциалом (псевдопотенциалом) окружения W является нелинейной и описывается уравнением типа Риккати [19, 20]

$$\mathbf{B}' = [\mathbf{\Phi}^{+} + \mathbf{B}\mathbf{\Phi}^{-}]\,\mathbf{W}\,[\mathbf{\Phi}^{+} + \mathbf{\Phi}^{-}\mathbf{B}], \tag{2}$$

$$\mathbf{B}(k,\ R_F) = 0,\ \mathbf{B}(k,\ r_g) = \mathbf{B}(k), \tag{3}$$

где R_F — радиус области (Ω) формирования ТСРСП, r_g — радиус остова ионизуемого атома, $\mathbf{\Phi}^{\pm}$ — диагональные матрицы с элементами по диагонали $\varphi_l^{\mp}$, соответствующими расходящимся (+) и сходящимся (—) к центру ионизуемого атома волнам; W — матрица взаимодействия с элементами $W_{ll'\mathrm{T}} = \sum_{\mu \geqslant 0} W_{\mu}(r) \times$ $\times \int K_{\Gamma}^{*} K_{\mu\Gamma}^{*} K'_{l'\mathrm{T}}\, dO$, W_{μ} — 2^{μ}-польный момент в разложении потенциала окружения

Таблица 1

Основные черты процесса формирования ТСРП для разных диапазонов энергии фотоэлектронов

Диапазон		E, эВ	Однократное отражение	Многократное отражение	ЭП	РЭВО	Область формирования	Положение максимумов ПФ от ТСРП
БТСРСП	I	<10	+	+	+	+	Ω_1	$n_1 (R_j + \alpha + \Delta_j^{(n)})\ n_2 (R_j - R_{j'} + \Delta_j^{(n)} - \Delta_{j'}^{(n)})$
	II	10<E<30	+	+	+		Ω_2	$n_1 (R_j + \alpha + \Delta_j^{(n)})$
ДТСРСП	III	30<E<450	+		+		Ω_3	$R_j + \alpha + \Delta_j^{(n)}$
	IV	>450	+				Ω_4	$R_j + \alpha$

Примечание. $\Omega_3 > \Omega_1 > \Omega_2 > \Omega_4$, $j = 1, 2, \ldots J$; $n_1 = 1, 2, \ldots$; $n_2 = 1, 2, \ldots$

относительно центра ионизуемого атома, $K_{\Gamma}(O)$ — решеточные гармоники, B′ — матрица с элементами $\partial B_{\Gamma\Gamma'}(k, r)/\partial r$ [8, 9, 16, 17].

Взаимосвязь ТСРСП с потенциалом окружения и, следовательно, с параметрами БП, определяемая соотношениями (1)—(3), является сложной. С ростом кинетической энергии фотоэлектрона E отражательная способность окружения падает и исследуемая взаимосвязь упрощается. Вдали от порога можно пренебречь кратностью отражения фотоэлектронов

$$M_{\Gamma} \approx 1 + 2\mathrm{Re}\,[BS]_{\Gamma,\Gamma}, \qquad (4)$$

нелинейностью и дисперсией электронных волн в окружении ($r > r_g$) при формировании отраженного потока. В правой части уравнения (2) члены, линейно зависящие от $B(k, r)$, отвечают за эффекты преломления (ЭП), а пропорциональные $B^2(k, r)$ — за резонансные эффекты в окружении (РЭВО) [9, 16, 17, 21]. Совместное рассмотрение соотношения (1) и уравнения (2) указывает на существование четырех спектральных участков, внутри которых вид взаимосвязи между ТСРСП и потенциалом окружения различен. Сохраняя традиционное разделение спектра на области ближней (Б) и дальней (Д) ТСРСП (или XANES и EXAFS), находим, что в каждой из них выделяются по два диапазона (табл. 1). В высокоэнергетическом диапазоне БТСРСП (II) возбужденные состояния формируются в окрестности ионизуемого атома, т. е. локализованы в области внутренней ямы в эффективном потенциале атома в веществе (резонансы формы), тогда как в низкоэнергетическом диапазоне БТСРСП (I) размеры области их пространственной локализации увеличиваются и включают в себя несколько координационных сфер (КС). В низкоэнергетической части ДТСРСП (III) в отличие от области (IV) заметную роль играют ЭП, поэтому последняя — область однократного рассеяния, а III — многократного рассеяния, где фотоэлектрон прежде чем рассеяться назад испытывает один или более актов рассеяния вперед. Существование двух диапазонов в ДТСРСП подтверждается результатами целого ряда исследований [22–26], выявляющих наличие достаточно широкой области спектра, внутри которой эффекты малой кратности рассеяния оказывают заметное влияние на спектральную зависимость коэффициента поглощения. В табл. 1 отмечены основные различия в формировании ТСРСП для разных значений энергии фотоэлектронов (различия, связанные с диссипацией энергии в среде, здесь опущены).

3. Область дальней тонкой структуры

3.1. В области ДТСРСП изменения в сечении атома под воздействием окружения наиболее просто связаны с потенциалом окружения. Для области IV, где $|B_{l\Gamma'\Gamma}(k, r)| \ll 1$, из уравнения (2) для амплитуды отражения имеем

$$B_{l\Gamma}(k) \approx (-1)^{l} W_{\Gamma}(2k)/2ik, \tag{5}$$

где $W_{\Gamma}(2k) = \langle -k | W_{l\Gamma} | k \rangle = \int dr W_{l\Gamma}(r) \exp(2ikr)$ — формфактор рассеяния назад от потенциала окружения [27]. Модулирующая функция $M_{\Gamma} \sim |B_{l\Gamma}|$ и $\sim |B_{l'\Gamma}|^2$ (где $l \neq l'$) [28], поэтому по мере удаления от порога эффект смешивания различных гармоник, центрированных на ионизуемом атоме, уменьшается. Более того, происходит вырождение спектральных зависимостей сечений $n_0 l_0$—$E\Gamma_1$- и $n_0 l_0$—$E\Gamma_2$-переходов, т. е. $M_{\Gamma_1}(k)/M_{\Gamma_2}(k) \to N_{\Gamma_1}/N_{\Gamma_2}$ при $k \to \infty$, где N_{Γ} — кратность вырождения Г-представления. Предполагая, что радиальная неоднородность окружения, ответственная за возникновение отраженных волн, определяется распределением атомов по КС, из (2)—(4) для области IV имеем

$$M_{\Gamma} = 1 + 2\sum_{j=1}^{J} |W_{j\Gamma}| \sin(2kR_j + \varphi_j), \tag{6}$$

где фаза $\varphi_j(k)$ складывается из фазы рассеяния $(2\delta_l)$ на ионизуемом атоме и фазы отражения $(\arg W_{j\Gamma}(2k) + \pi/2)$ от j-й КС. Амплитуда модуляций ТСРСП $|W_{j\Gamma}| = N_j \Theta_{j\Gamma} w_j(2k)/kR_j^2$, где N_j и R_j — координационное число и радиус j-й КС, $\Theta_{j\Gamma}$ — угловой коэффициент, зависящий от расположения атомов на КС, w_j — рассеивающая способность атомов j-й КС, J — число КС, участвующих в формировании $M_{\Gamma}(k)$.

По мере удаления от ионизуемого атома радиальная неоднородность потенциала окружения уменьшается и начиная с R_0 ею можно пренебречь. Как видно из (5), с ростом k из-за быстро осциллирующего множителя в выражении для формфактора рассеяния назад вклады от удаленных, соседних КС взаимопогашаются и можно пренебречь отражением от области $r > R_F$, где $R_F < R_0$, причем радиус R_F зависит от k («размерный» эффект) [29].

3.2. На участке III из уравнения (2) следует, что амплитуда отраженной волны должна определяться с учетом преломления проходящей волны в окружении [16, 29]

$$B_{\Gamma} = ((-1)^{l}/2ik) \int dr W_{\Gamma}(r) \exp(2ikr) \exp\left[-(i/k)\int dz W_{l\Gamma}(z)\right] =$$

$$= ((-1)^{l}/2ik) \int dr W_{l\Gamma}(r) \exp[2i(k/n)r] \sim W_{\Gamma}(2k/n) \tag{7}$$

с учетом (4)

$$M_{\Gamma} \approx 1 + 2\sum_{j=1}^{J} \rho_{j\Gamma}(E) \sin[2k_j(E) R_j + \varphi_j]. \tag{8}$$

Основное отличие полученного выражения от (6) заключается в изменении скорости электронной волны в окружении: $k \to k_j(E) = k/n_j$ [29, 30], где показатель преломления фотоэлектронной волны

ой структуры

нии атома под воздействием окру-
м окружения. Для области IV, где
итуды отражения имеем

$2k)/2ik,$ (5)

$2ikr)$ — формфактор рассеяния назад
ующая функция $M_{\Pi} \sim |B_{l\Pi}|$ и
ления от порога эффект смешивания
изуемом атоме, уменьшается. Более
зависимостей сечений $n_0 l_0$—$E\Pi\Gamma_1$- и
$N_{\Gamma_1}/N_{\Gamma_2}$ при $k \to \infty$, где N_Γ — крат-
гая, что радиальная неоднородность
е отраженных волн, определяется
ля области IV имеем

$\sin(2kR_j + \varphi_j)$, (6)

яния $(2\delta_j)$ на ионизуемом атоме и
КС. Амплитуда модуляций ТСРСП
ординационное число и радиус j-й
й от расположения атомов на КС,
КС, J — число КС, участвующих в

атома радиальная неоднородность
ная с R_0 ею можно пренебречь. Как
лирующего множителя в выражении
т удаленных, соседних КС взаимо-
ием от области $r > R_F$, где $R_F < R_0$,
й» эффект) [29].
следует, что амплитуда отраженной
омления проходящей волны в окру-

$kr) \exp[-(i/k)\int dz W_{l\Pi}(z) =$

$[2i(k/n)r] \sim W_{\Pi}(2k/n)$ (7)

$\sin[2k_j(E)R_j + \varphi_j]$. (8)

ния от (6) заключается в изменении
$\to k_j(E) = k/n_j$ [29, 30], где показатель

Таблица 2

Результаты анализа ДТСРСП кристаллического кремния вблизи K-края поглощения

J	R_j, Å	$R_j - R_j^*$, Å	$Rj - R_j^{(n)}$, Å	$\langle w \rangle j$, эВ	$\Delta_j^{(n)}$, Å
1	2.35	0.05			
2	3.84	0.07			
3	4.50	0.03			
4	5.43	—0.14	0.00	9.6	—0.14
5	5.92	—0.17	—0.05	9.5	—0.15
6	6.65	—0.25	—0.08	9.5	—0.17
7	7.05	—0.29	—0.12	9.4	—0.17
8	7.69	—0.22	—0.04	8.9	—0.18
9	8.03	—0.29	—0.10	9.0	—0.19
10	8.59	—0.23	—0.02	9.0	—0.21
11	8.90	—0.49	—0.28	8.9	—0.21
12	9.41	—0.48	—0.26	8.9	—0.22

$$n_j(k) \approx [1 - \langle k|W_{l\Pi}|k\rangle_j/2k^2]^{-1} \approx 1 + \langle W\rangle_j/2k^2 \quad (9)$$

зависит от среднего значения $\langle W\rangle_j$ потенциала окружения внутри j-й КС, в поле которого движутся $l\Gamma$-фотоэлектроны.

Преобразование Фурье (ПФ) от ДТСРСП лежит в основе методов определения структурных параметров [31–34]. Проблемы интерпретации ПФ от $\mathrm{Re}[BS]$ отчасти сходны с возникающими в рентгеноструктурном анализе при интерпретации функции Паттерсона [35] (ПФ от квадрата модуля амплитуды отраженной рентгеновской волны). Дополнительные трудности при анализе ДТСРСП возникают из-за сильной ограниченности анализируемого спектрального интервала и сложных зависимостей амплитуд рассеяния и отражения от k. Анализ соотношений (5) и (7) показывает, что ПФ позволяет визуализировать радиальную неоднородность электронно-оптической плотности окружения ионизируемого атома в веществе. Для кристаллических объектов это означает, что максимумы ПФ можно рассматривать как изображения реальных КС в кристалле. Их положения, $R_j^{\text{ПФ}}$, будут смещены относительно точных кристаллографических значений R_j. Для области (IV) основная причина несовпадений — спектральная зависимость фазы φ_j [36, 37], а в низкоэнергетическом диапазоне (III) дополнительно возникают искажения изображений вследствие дисперсии показателя преломления, проявляющиеся прежде всего в сдвиге $\Delta_j^{(n)}$ положений максимумов ПФ в сторону больших r, если $n_j > 1$ (торможение фотоэлектронов в окружении) и, наоборот, если $n_j < 1$. В предположении нормального закона дисперсии $n_j(E)$ и малости среднего значения потенциала $\langle W\rangle_j/k^2 \ll 1$ величина этого сдвига может быть найдена с помощью соотношения [30]

$$\Delta_j^{(n)} \approx -\gamma \langle W\rangle_j R_j, \quad (10)$$

где γ — постоянная для выбранного спектрального интервала, внутри которого осуществляется ПФ. Следовательно, сдвиг изображения j-й КС в результате дисперсии зависит от анализируемого интервала энергий фотоэлектронов, от радиуса КС, а также числа и сорта атомов, расположенных внутри этой КС, определяющих величину $\langle W\rangle_j$. Таким образом, этот сдвиг становится дополнительным источником информации о параметрах БП в веществе. В табл. 2 приведены результаты анализа ДТСРСП кристаллического кремния вблизи K-края в интервале $3 < k < 11$ Å^{-1} ($\gamma \approx 0.01$ Å^{-2} или $\approx 2.6 \cdot 10^{-3}$ эВ$^{-1}$). Видно, что разность между кристаллографическими значениями R_j и измеренными положениями

изображений R_j^* (с учетом только поправки, $\alpha = +0.32$ Å, [36] на спектральные изменения фазы φ) меняет знак для удаленных КС, начиная с 4-й. Эта смена знака невязки — результат ЭП фотоэлектронных волн в окружении. Из очевидных геометрических соображений ясно, что ЭП для первых трех КС существенно малы. В табл. 2 приведены также рассчитанные величины среднего потенциала, в поле которого движутся фотоэлектроны в кристалле Si и поправки $\Delta_j^{(n)}$ для $4 \leqslant j \leqslant 12$. Видно, что включение поправок на дисперсию электронных волн в окружении заметно повышает точность определения межатомных расстояний до удаленных КС.

Энергетические потери фотоэлектронов в окружении могут быть учтены путем введения мнимой добавки к потенциалу окружения или оптического потенциала $U = W - iW'$. Положительные значения W' отвечают убыли потока фотоэлектронов с фиксированным значением энергии через сферу, описанную вокруг ионизуемого атома, по мере увеличения ее радиуса. Величина W' очевидным образом связана как с сечением неупругого рассеяния электронов на соседних атомах, так и с длиной пробега электрона в веществе. В области больших энергий E замена $W \to U$ не изменяет вида взаимосвязи (6), но заметно влияет на величины амплитуд упруго отраженных волн. Экспоненциально затухающий множитель $\exp\{-1/k(\int W' dz)\}$ появляется в выражении (8) при учете линейного по B члена в уравнении (2), отвечающего за распространение электронных волн с комплексным показателем преломления

$$n_j^* = n_j + i\langle W' \rangle_j / 2E. \qquad (11)$$

Детальные исследования влияния энергетических потерь электронов на ТСРСП в широком интервале энергий E в настоящее время отсутствуют.

4. Область ближней тонкой структуры

4.1. При приближении к порогу ионизации отражательная способность окружения возрастает, вследствие чего кратность отражений и нелинейные эффекты в распространении фотоэлектронных волн в окружении начинают играть заметную роль в формировании изучаемой интерференционной картины. Это делает малоэффективными методы анализа, разработанные для ДТСРСП. Тем не менее ПФ от ТСРСП, включающей БТСРСП, можно использовать для анализа формирования последней. В табл. 1 приведены ожидаемые положения максимумов ПФ от различных областей, в том числе I и II. Включение в анализ последних ведет к появлению новых максимумов, расположенных при больших r и являющихся кратными изображениями неоднородностей окружения.

Для БТСРСП перспективен подход, в основе которого лежат исследования изменений возбужденных атомных состояний (резонансов) под действием окружения. Особенности спектрального поведения коэффициента поглощения рентгеновского излучения в различных химических соединениях свидетельствуют о возможности простой качественной интерпретации БТСРСП на основании представлений о расщеплении атомных состояний низкосимметричным полем окружения. Однако количественное описание эффекта расщепления в рамках теории кристаллического поля [38] затруднено, так как под действием W искажение волновых функций конечного состояния $n_0 l_0 - nl$-перехода оказываются столь сильными (например, возможно изменение числа узлов функции), что понятие расщепления nl-состояния утрачивает свой смысл. Тем не менее анализ поведения атомных резонансов в РСП под действием внешних полей различной напряженности подтверждает применимость концепции расщепления для интерпретации БТСРСП. Расчеты структуры возбужденных состояний атома в поле W (А

$a = +0.32$ Å, [36] на спектральные
ных КС, начиная с 4-й. Эта смена
ых волн в окружении. Из очевидных
для первых трех КС существенно
ные величины среднего потенциала,
кристалле Si и поправки $\Delta_j^{(n)}$ для
на дисперсию электронных волн в
деления межатомных расстояний до

в окружении могут быть учтены
циалу окружения или оптического
ачения W' отвечают убыли потока
м энергии через сферу, описанную
ичения ее радиуса. Величина W'
неупругого рассеяния электронов на
электрона в веществе. В области
ет вида взаимосвязи (6), но заметно
женных волн. Экспоненциально за-
появляется в выражении (8) при
2), отвечающего за распространение
лем преломления

$$\ldots)_j/2E. \qquad (11)$$

еских потерь электронов на ТСРСП
ее время отсутствуют.

нкой структуры

ции отражательная способность окру-
ь отражений и нелинейные эффекты
окружении начинают играть заметную
енционной картины. Это делает ма-
танные для ДТСРСП. Тем не менее
можно использовать для анализа
ены ожидаемые положения максиму-
числе I и II. Включение в анализ
мумов, расположенных при больших
неоднородностей окружения.
основе которого лежат исследования
ий (резонансов) под действием окру-
ния коэффициента поглощения рент-
ских соединениях свидетельствуют о
ретации БТСРСП на основании пред-
ний низкосимметричным полем окру-
ффекта расщепления в рамках теории
ак как под действием W искажения
n_0l_0—nl-перехода оказываются столь
числа узлов функции), что понятие
смысл. Тем не менее анализ поведения
внешних полей различной напряжен-
ции расщепления для интерпретации
ных состояний атома в поле $W(\lambda)$,

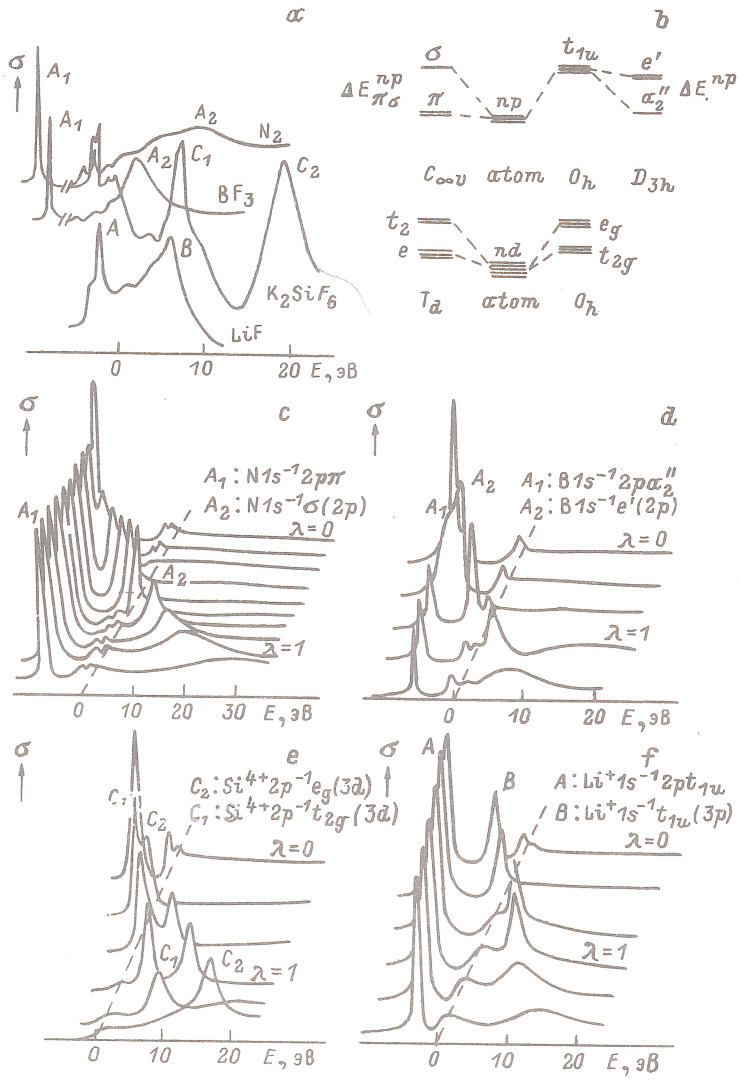


Рис. 2. Влияние окружения на структуру возбужденных состояний атома в молекулах и твердых телах. a — экспериментальные K-спектры поглощения азота, бора и лития в N_2 [43], BF_3 [44] и LiF [45] (*1*—*3*) и $L_{2,3}$-спектр поглощения кремния в кристалле Na_2SiF_6 [46] (*4*); b — расщепления np- и nd-уровней атома в полях низкой симметрии; c—f — рассчитанные λ-зависимости спектральной плотности сил осцилляторов $1s$—p- и $2p$—d-переходов в атомах N, B и в ионах Li^+ и Si^{4+} в системах N—N, B—$F\bar{3}$, Li^+—$F\bar{6}$ и Si^{4+}—$F\bar{6}$.

зависящем от параметра λ, характеризующего величину влияния окружения на атом, указывают на существование генетической связи атомных резонансов с резонансами в многоатомной системе [39–42]. В предположении определяющей роли ближней КС и неизменности симметрии окружения и зарядов на атомах при варьировании параметра λ установлено, что резонансы в БТСРСП многоатомной системы переходят в атомные при $\lambda \to 0$. На рис. 2 в качестве примера представлены K-спектры азота, бора и лития в молекулах N_2, BF_3 и в кристалле LiF и $SiL_{2,3}$-спектры кристалла Na_2SiF_6. Здесь же показаны результаты модельных расчетов λ-зависимостей спектральной плотности сил осцилляторов рентгеновских

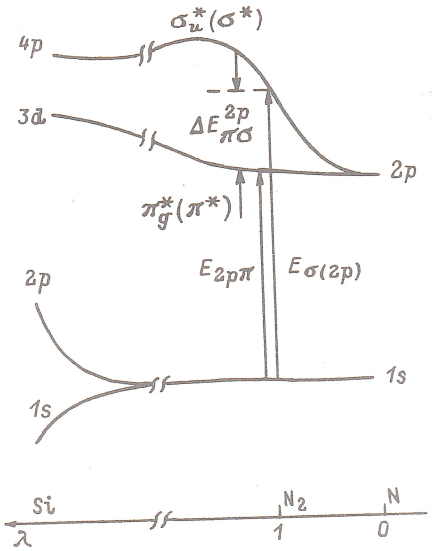


Рис. 3. Корреляционные диаграммы для МО N_2.

переходов в этих соединениях. За парамет выбиралось отношение равновесного расс яния R_e от возбужденного атома до ближай КС к его текущему значению R_e/R. При λ рассчитанные зависимости воспроизво основные детали экспериментальных спект [43–46], а при $\lambda \to 0$ полосы A_1 и A_2 в F N_2 и BF_3 сливаются и переходят в $1s^{-1}$ резонансы в атомах B и N, полосы C_1 и в Na_2SiF_6 — в $2p^{-1}3d$-резонанс в ионе Si^{4+} полосы A и B в РСП кубического криста LiF переходят в $1s^{-1}2p$- и $1s^{-1}3p$-резонанс ионе Li^+ соответственно. Это свидетельст о непрерывной зависимости между по жениями и формой рентгеновских резона при вхождении атома (иона) в состав мн атомной системы и, следовательно, о возм ности интерпретации наблюдаемых измене как результата расщепления высокоэне тических атомных резонансов ни симметричным полем окружения [39–42]. этом основании будем при классифика резонансов в БТСРСП в дополнении к инд Г и его порядковому номеру указывать соответствующие им атомные инд (nl) и разность энергий $\Delta_{\Gamma_1\Gamma_2}^{nl}$ двух генетически связанных между собой резона рассматривать как параметр расщепления $n_0l_0^{-1}nl$-резонанса. Обратим вним на то, что его величина может более чем на порядок превосходить характе значения этого параметра в теории кристаллического поля [38] и условие мал $\Delta_{\Gamma_1\Gamma_2}^{nl} \ll E_{nl}$ в сравнении с энергией связи атомного nl-состояния может не полняться.

Связь квазиатомной и МО интерпретаций БТСРСП становится более н рачной, если воспользоваться корреляционными диаграммами [47]. Для моле азота они показаны на рис. 3. Их правая часть устанавливает связь молекуля $1s^{-1}2p\pi$- и $1s^{-1}\sigma(2p)$- и атомного $N1s^{-1}2p$-резонансов между собой: стрел изображены переходы, отвечающие им и полосам A_1 и A_2 в спектре моле N_2.

Анализ λ-зависимостей спектральной плотности сил осцилляторов ре новских переходов позволяет разделить резонансы на слабо- и высокочувстви ные к изменениям λ $(0 < \lambda < 1)$, которые обозначим как $n_0l_0^{-1}nl\Gamma$ и $n_0l_0^{-1}$ (или кратко $nl\Gamma$ и $\Gamma(nl)$). Такой записью мы подчеркиваем, что $\Gamma(nl)$-резо лишь «след» атомного резонанса, тогда как для $nl\Gamma$-резонансов имеет сходство радиальных волновых функций конечного состояния с $|nl\rangle$-функц Изучение $\Gamma(nl)$-резонансов представляет наибольший интерес. Из резуль на рис. 2 видно, что их энергетические положения и форма сложным об зависят от λ, причем происходящие изменения сходны с изменениями фот лощения атомов при коллапсе электронной орбиты [11, 48]. Это сходство наи заметно вблизи критического значения параметра λ_c, величина которого ветствует энергии резонанса $E_{\Gamma(nl)}$ равной (или близкой) энергии вер потенциального барьера в эффективном потенциале атома [9, 39]. По увеличение λ от нуля ведет к повышению интенсивности резонанса толь тех пор пока значение параметра остается меньшим критического. Для состояние оказывается вытолкнутым окружением из области внутр потенциальной ямы; таким образом, радиус области его локализации увел

в этих соединениях. За параметр λ отношение равновесного расстояния возбужденного атома до ближайшей текущему значению R_e/R. При $\lambda = 1$ ные зависимости воспроизводят детали экспериментальных спектров при $\lambda \to 0$ полосы A_1 и A_2 в РСП сливаются и переходят в $1s^{-1}2p$- в атомах B и N, полосы C_1 и C_2 — в $2p^{-1}3d$-резонанс в ионе Si^{4+}, а и B в РСП кубического кристалла одят в $1s^{-1}2p$- и $1s^{-1}3p$-резонансы в соответственно. Это свидетельствует ывной зависимости между поло- и формой рентгеновских резонансов дении атома (иона) в состав много- истемы и, следовательно, о возмож- ерпретации наблюдаемых изменений льтата расщепления высокоэнерге- атомных резонансов низко- чным полем окружения [39–42]. На новании будем при классификации ов в БТСРСП в дополнении к индексу ответствующие им атомные индексы ки связанных между собой резонансов $n_0l_0^{-1}nl$-резонанса. Обратим внимание на порядок превосходить характерные лического поля [38] и условие малости атомного nl-состояния может не вы-

ций БТСРСП становится более прозрачными диаграммами [47]. Для молекулы сть устанавливает связь молекулярных p-резонансов между собой: стрелками полосам A_1 и A_2 в спектре молекулы

плотности сил осцилляторов рентгеновансы на слабо- и высокочувствитель- обозначим как $n_0l_0^{-1}nl\Gamma$ и $n_0l_0^{-1}\Gamma(nl)$ мы подчеркиваем, что $\Gamma(nl)$-резонансы как для $nl\Gamma$-резонансов имеет место конечного состояния с $|nl\rangle$-функциями. наибольший интерес. Из результатов положения и форма сложным образом нения сходны с изменениями фотопог- й орбиты [11, 48]. Это сходство наиболее параметра λ_c, величина которого соотной (или близкой) энергии вершины м потенциале атома [9, 39]. Поэтому ию интенсивности резонанса только до тся меньшим критического. Для $\lambda > \lambda_c$ окружением из области внутренней нус области его локализации увеличива-

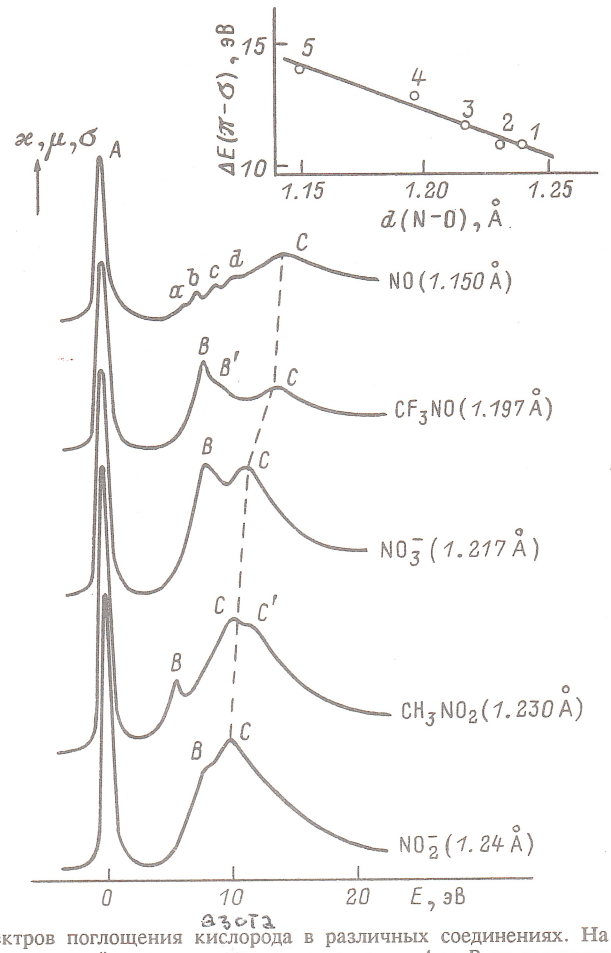


Рис. 4. БТС K-спектров поглощения кислорода в различных соединениях. На вставке изображена зависимость разности энергий между полосами поглощения A и B от расстояния между атомами N и O.

ется, а спектральная плотность сил осцилляторов соответствующих переходов уменьшается по сравнению с наблюдаемой для $\lambda < \lambda_c$ [39]. Для случая $\lambda < \lambda_c$ экспериментальные исследования интенсивности и формы $2p^{-1}4s$-резонанса в различных кластерах Ar [49] подтверждают ожидаемое поведение атомного резонанса под влиянием окружения. Результаты исследований Li^+ K-спектров поглощения тонких пленок LiF до и после их облучения [50] демонстрируют согласие с ожидаемым поведением атомного резонанса для случая $\lambda > \lambda_c$.

Принимая во внимание непрерывную зависимость величин E_Γ и $\Delta^{nl}_{\Gamma_1\Gamma_2}$ от λ (или от R), рассмотрим их как непрерывные функции и разложим в ряд по степеням u, где $u = |R - R_0|$. Тогда [41]

$$E_{\Gamma(nl)}(R) = E_{\Gamma(nl)}(R_0) + \sum_p \varkappa_\Gamma^{(p)} u^p, \tag{12}$$

$$\Delta^{nl}_{\Gamma_1\Gamma_2}(R) = \Delta^{nl}_{\Gamma_1\Gamma_2}(R_0) + \Sigma_p \left(\varkappa_{\Gamma_2}^{(p)} - \varkappa_{\Gamma_1}^{(p)}\right) u^p, \tag{13}$$

где $\varkappa_\Gamma = (p!)^{-1} [d^p E_\Gamma / dR^p]_{R=R_0}$. Если Γ_1 и Γ_2 — соответственно резонансы, сла
и сильно чувствительные к изменениям λ, и $|u| \ll 1$, то

$$\Delta^{nl}_{\Gamma_1\Gamma_2}(R) \approx \Delta^{nl}_{\Gamma_1\Gamma_2}(R_0) + \varkappa^{(1)}_{\Gamma_2} u. \qquad (1$$

В качестве примера применимости соотношений (12)—(14) рассмотрим спектры поглощения атома азота в ряду соединений: NO, CF_3NO, MNO_3, CH_3N и MNO_2 (рис. 4). Полосы A_1 и A_2 в спектрах суть $N1s^{-1}2p\Gamma_1$- и $N1s^{-}$ $(2p)$-резонансы [40], где $\Gamma_1 = \pi$, b_1, a_1 и $\Gamma_2 = \sigma$, b_2, e для NO, NO_2^- и N соответственно (предполагается, что плоские нитритные и нитратные группи соединениях не искажены). Найденное из эксперимента расстояние между по сами A_1 и A_2, которое принимается за $\Delta^{2p}_{\Gamma_1\Gamma_2}$, почти линейно убывает с рос расстояния R_{NO} между атомами N и O (вставка на рис. 4). Линейная зависимо $\Delta^{2p}_{\Gamma_1\Gamma_2}(R_{NO})$ для столь различных соединений есть следствие сильной простр ственной локализации $\Gamma_2(2p)$-резонанса внутри фрагмента $[NO_n]^-$ и опреде ющей роли $2p$-функций азота в формировании как полос поглощения A_1 и так и химической связи в соединениях. Таким образом, величина R_{NO} оказывае интегральной характеристикой, которая согласованным образом учитывает из нения различных параметров БП, влияющих на положение резонанса. Поэт увеличение R_{NO} вдоль указанного ряда соединений соответствует последовате ному уменьшению потенциала окружения, действующего на незанятые $2p$- тояния атома N. Линейность наблюдаемых изменений согласуется с вывод работы [51, 52] и делает возможным использование соотношений (12)—(14) определения межатомных расстояний на основе анализа энергетических по жений резонансов в БТСРСП сходных по структуре соединениях.

Заметим, что коэффициенты $\varkappa^{(1)}_\Gamma$ могут быть интерпретированы как соот ствующие компоненты силы, действующей на $N2p$-электроны со стороны о жения. Применимость соотношения (14) для описания БТСРСП позволяет ключить, что разность двух компонентов силы, $\varkappa^{(1)}$, в поле которой наход $N2p$-электроны, во всех изучаемых объектах остается неизменной. Исследова этого вопроса представляются чрезвычайно важными, так как открывается можность связать величины $\varkappa_\Gamma$ с динамикой процесса диссоциации и особенност колебательной структуры фотоэлектронных линий для многоатомных систем их резонансном возбуждении.

Используя квазиатомную модель, силы осцилляторов (CO) рентгенов переходов в молекулах и твердых телах можно оценить при помощи соотнош

$$f_{n_0 l_0 - n_l \Gamma} \approx f_{n_0 l_0 - \Gamma(nl)} \approx (N_\Gamma/(2l+1))\, f^0_{n_0 l_0 - nl},$$

N_Γ - стат. вес Γ

которое связывает их с CO переходов в атоме ($f^0_{n_0 l_0 - nl}$). В частности, CO пика A_1 в K-спектре поглощения молекулярного азота (рис. 2) может оценена равной 0.14 [53], что согласуется с измеренным значением $f^{exp}_{A_1} = 0.$ ± 0.01 [43]. Превышение оценки естественно связать с перераспределением тронной плотности при образовании химической связи, которое не учитыв в (15). Надежность предлагаемой квазиатомной оценки возрастает для отнош CO ($f_{\Gamma_1}/f_{\Gamma_2}$) переходов в генетически связанные между собой Γ_1- и Γ_2-состо Так, для полос A_1 и A_2 в K-спектре молекулы N_2 имеем

$$f^{exp}_{A_1} : f^{exp}_{A_2} \approx 2 : 0.91,$$

что согласуется с ожидаемым отношением 2 : 1 для π- и σ-компонент ра ленного атомного резонанса и с уменьшением интенсивности σ-компонента

и Γ_2 — соответственно резонансы, слабо
λ, и $|u| \ll 1$, то

$$_2(R_0) + \varkappa^{(1)}_{\Gamma_2} u. \qquad (14)$$

оотношений (12)—(14) рассмотрим K-
единений: NO, CF_3NO, MNO_3, CH_3NO_2
спектрах суть $N1s^{-1}2p\Gamma_1$- и $N1s^{-1}\Gamma_2$
и $\Gamma_2 = \sigma$, b_2, e для NO, NO_2^- и NO_3^-
кие нитритные и нитратные группы в
эксперимента расстояние между поло-
$^{2p}_{\Gamma_1\Gamma_2}$, почти линейно убывает с ростом
тавка на рис. 4). Линейная зависимость
ний есть следствие сильной простран-
внутри фрагмента $[NO_n]^-$ и определя-
вании как полос поглощения A_1 и A_2,
ким образом, величина R_{NO} оказывается
гласованным образом учитывает изме-
щих на положение резонанса. Поэтому
единений соответствует последователь-
, действующего на незанятые $2p$-сос-
их изменений согласуется с выводами
льзование соотношений (12)—(14) для
основе анализа энергетических поло-
структуре соединениях.
быть интерпретированы как соответ-
на N$2p$-электроны со стороны окру-
ля описания БТСРСП позволяет за-
силы, $\varkappa^{(1)}$, в поле которой находятся
их остается неизменной. Исследования
важными, так как открывается воз-
процесса диссоциации и особенностями
линий для многоатомных систем при

ы осцилляторов (CO) рентгеновских
кно оценить при помощи соотношения

$$_\Gamma/(2l+1))\, f^0_{n_0l_0 - nl}, \qquad (15)$$

томе ($f^0_{n_0l_0-nl}$). В частности, CO для
лярного азота (рис. 2) может быть
измеренным значением $f^{exp}_{A_1} = 0.11 \pm$
связать с перераспределением элек-
еской связи, которое не учитывается
ной оценки возрастает для отношения
ные между собой Γ_1- и Γ_2-состояния.
улы N_2 имеем

$$0.91, \qquad (16)$$

2 : 1 для π- и σ-компонент расщеп-
м интенсивности σ-компонента из-за

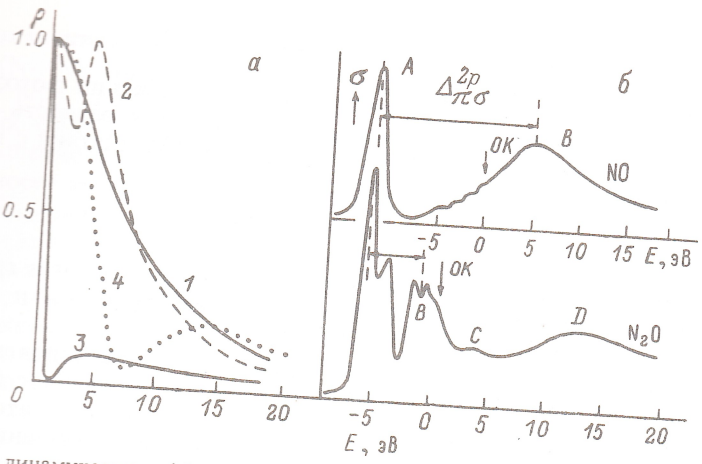


Рис. 5. Влияние динамических эффектов на БТСРСП. *а* — спектральный ход коэффициентов отражения в отсутствие динамических эффектов (*1*), при наличии резонанса в рассеянии на соседнем атоме (*2*), минимума Рамзауэра (*3*) и в случае РЭВО (*4*). *б* — *OK*-спектры поглощения молекул NO [59] и N_2O [60].

его делокализации ($\lambda_\varepsilon < 1$, т. е. $\sigma(2p)$-резонанс вытолкнут из внутренней потенциальной ямы возбужденного атома).

Принимая во внимание очевидную зависимость интегральных CO n_0l_0—$nl\Gamma$ (или $\Gamma(nl)$)-переходов от заселенности исходных атомных nl-орбиталей, можно предложить способ вычисления парциальных зарядов q_{nl} на атомах в молекулах и твердых телах [39, 54]. Анализ CO переходов из NK-оболочки в молекулах N_2, NH_3 и CH_3NO_2 позволил найти заряды q_{2p} на атомах азота равными 0, −1.8, +0.6 [54]. Кроме того, поведение интегральных CO рентгеновских переходов демонстрирует преимущество квазиатомной модели для расчета спектральной плотности сил осцилляторов рентгеновских переходов в сравнении с моделью объединенного атома. Например, спектральное распределение CO переходов из K-оболочки в атоме азота является более удачным «нулевым» приближением для описания NK-спектра поглощения молекулы NH_3, чем распределение CO в атоме неона [55].

4.2. Образование квазистационарных состояний на отдельных атомах, поляризуемость атомов окружения в поле налетающего электрона, захват электрона потенциалом группы атомов и другие процессы, сопровождающие распространение фотоэлектронных волн сквозь окружение, приводят к тому, что распределение спектральной плотности сил осцилляторов рентгеновских переходов в веществе можно рассматривать как динамическую величину. Динамические эффекты наиболее заметны в области низких энергий электронов и тесно связаны с нелинейностью распространения фотоэлектронных волн в окружении.

В общем виде нелинейное уравнение (2) не имеет аналитического решения, но в приближении потенциалов нулевого радиуса [56], применимого для низкоэнергетического диапазона, оно может быть найдено [21, 29]

$$B_{j\Gamma} = \Sigma^J_{j=1} b_{j\Gamma} D_{j\Gamma} = \Sigma^J_{j=1} \hat{b}_{j\Gamma}, \qquad (17)$$

где $\hat{b}_{j\Gamma}$ — приведенная амплитуда отражения от j-й КС. Ее отличия от амплитуды волны, отраженной изолированной j-й КС ($b_{j\Gamma}$), характеризуются фактором $D_{j\Gamma}$

$$D_{j\Gamma} = (1 - a_{j\Gamma})^{-1} \Pi_{s<j} [q_{s\Gamma} (1 - a_{s\Gamma})^{-1}], \qquad (18)$$

$$a_{s\Gamma} = |b_{s\Gamma} b_{s+1\Gamma}| \exp(2ikd_{s,s+1}). \quad (19)$$

Величина $(1-a_{n\Gamma})^{-1}$ — результат многократных отражений фотоэлектронных волн в слое между n и $n+1$ КС, а $d_{n,n+1}$ — оптическая разность хода в этом слое. Изменения проходящей волны в результате взаимодействия с потенциалом n-й КС описываются фазовым множителем

$$q_{n\Gamma} = \exp[i(4\varphi_{n\Gamma} + \pi)]. \quad (20)$$

Особенности рассеяния фотоэлектрона отдельными атомами и группами атомов проявляются в спектральных зависимостях амплитуды $b_{j\Gamma}$ и фактора $D_{j\Gamma}$ соответственно.

Поведение $b_{j\Gamma}$ связано с особенностями рассеяния электронов на атомах j-й КС и может быть выражено через длину (c^0), эффективный радиус (r^0) рассеяния и их поляризуемость (α^0). Наличие резонанса в рассеянии на атоме, расположенном по соседству с ионизуемым, влечет за собой повышение отражения фотоэлектронов от окружения с максимумом при несколько бо́льших энергиях, чем энергия положения резонанса в сечении рассеяния [57] (рис. 5, *а*, кривая *2*). Существование минимума Рамзауэра в сечении рассеяния на соседних атомах приводит к повышению прозрачности окружения [57] (рис. 5, *а*, кривая *3*). Поэтому при $k_0 \approx -3c^0/\pi\alpha^0$ в спектральной зависимости сечения фотопоглощения многоатомной системы возникает экстремум. Причем при $k \to k_0$ сечение приближается к значению сечения фотопоглощения в изолированном атоме, что подтверждается исследованиями рентгеновского поглощения атомов Ar, Kr и Xe в газообразной и конденсированной фазах [49, 58].

Интерференция волн, отраженных различными неоднородностями в распределении атомов в окружении, также влечет за собой изменения его отражающей способности (механизм возникновения этих изменений имеет аналогию с динамическими эффектами в рассеянии рентгеновских лучей в кристаллах [35]). Для простоты анализа распределения спектральной плотности сил осцилляторов будем предполагать, что неоднородности в окружении определяются расположением атомов по КС и что велики амплитуды только двух волн, отраженных от 1-й и 2-й КС. Тогда из (18)—(20) для амплитуды отражения находим

$$B_{\Gamma} = \frac{b_{1\Gamma} + b_{2\Gamma} q_{1\Gamma}}{1 - |b_{1\Gamma} b_{2\Gamma}| \exp(2ikd_{12})}. \quad (21)$$

Из (21) видно, что волны, отраженные от первой и второй КС, оказываются существенно взаимосвязанными, и в зависимости от оптической разности хода между КС в спектральной зависимости коэффициента отражения от двух КС возникают «окна» прозрачности или области повышенного отражения [16, 21]

$$\rho_{\Gamma} = |B_{\Gamma}| = \begin{cases} (\rho_1 - \rho_2)/(1 - \rho_1\rho_2), & \text{если } 2kd_{12} = 2\pi n, \\ (\rho_1 + \rho_2)/(1 + \rho_1\rho_2), & \text{если } 2kd_{12} = (2n+1)\pi. \end{cases} \quad (22)$$

В случае, когда интерференция волн в слое между КС приводит к образованию квазистационарного состояния, появляется окно прозрачности: фотоэлектроны резонансным образом туннелируют сквозь окружение. Напротив, когда интерференция оказывается деструктивной — отражение увеличивается. В качестве примера, иллюстрирующего влияние резонансных эффектов в окружении, рассмотрим БТС K-спектров поглощения атомов кислорода в линейной трехатомной молекуле N_2O и в молекуле NO (рис. 5, *б*). Экспериментальные спектры взяты из работ [59, 60]. В обоих спектрах полосы A_1 и A_2 можно интерпретировать как $1s^{-1}2p\pi$- и $1s^{-1}\sigma(2p)$-резонансы. Однако энергии расщепления $O1s^{-1}2p$-резонанса существенно различны: ~5.6 эВ в N_2O и ~16.0 эВ в NO. Причина столь сильного

$(2ikd_{s,s+1})$. (19)

атных отражений фотоэлектронных
— оптическая разность хода в этом
тате взаимодействия с потенциалом

$_{\Gamma} + \pi)]$. (20)

дельными атомами и группами ато-
тях амплитуды $b_{j\Gamma}$ и фактора $D_{j\Gamma}$

рассеяния электронов на атомах j-й
эффективный радиус (r^0) рассеяния
нса в рассеянии на атоме, располо-
ет за собой повышение отражения
и при несколько бо́льших энергиях,
и рассеяния [57] (рис. 5, *а*, кривая
чении рассеяния на соседних атомах
ржения [57] (рис. 5, *а*, кривая *3*).
ависимости сечения фотопоглощения
кум. Причем при $k \to k_0$ сечение
ющения в изолированном атоме, что
ого поглощения атомов Ar, Kr и Xe
[49, 58].
ичными неоднородностями в распре-
за собой изменения его отражающей
тих изменений имеет аналогию с
тгеновских лучей в кристаллах [35]).
ральной плотности сил осцилляторов
окружении определяются располо-
туды только двух волн, отраженных
амплитуды отражения находим

$$\frac{\ldots q_{1\Gamma}}{\exp(2ikd_{12})}. \quad (21)$$

от первой и второй КС, оказываются
имости от оптической разности хода
эффициента отражения от двух КС
ти повышенного отражения [16, 21]

$$\text{), если } 2kd_{12} = 2\pi n,$$
$$\text{), если } 2kd_{12} = (2n+1)\pi. \quad (22)$$

ное между КС приводит к образованию
окно прозрачности: фотоэлектроны
окружение. Напротив, когда интер-
ражение увеличивается. В качестве
ансных эффектов в окружении, рас-
ов кислорода в линейной трехатомной
). Экспериментальные спектры взяты
A_1 и A_2 можно интерпретировать как
ергии расщепления $O1s^{-1}2p$-резонанса
16.0 эВ в NO. Причина столь сильного

отличия в значениях параметров $\Delta^{2p}_{\pi\sigma}$ связана с резонансными эффектами внутри фрагмента ⟨N—N⟩, вследствие которых область локализации $1s^{-1}\sigma(2p)$-резонанса в молекуле N_2O увеличивается почти в 2 раза, т. е. соответствующая σ молекулярная орбиталь имеет выраженный трехцентровый характер. Это влечет за собой уменьшение энергии расщепления атомного резонанса и нарушение линейной зависимости между $\Delta^{2p}_{\pi\sigma}$ и R_{NO}, определяемой соотношением (14). В широком интервале изменений R зависимости энергии резонанса и величины его расщепления от межатомного расстояния, конечно, не являются линейными, но их нарушение для малых значений u служит указанием на возможные существенные различия в размерах областей локализации возбужденных состояний.

Подтверждением заметного влияния РЭВО на спектральную зависимость сечения поглощения OK-оболочки в молекуле N_2O является появление дополнительного экстремума (c), расположенного при энергии, соответствующей положению окна прозрачности. Его происхождение, равно как и выше отмеченных экстремумов, индуцированных особенностями в рассеянии электрона на атомах в окружении, не имеет связи с возбужденными состояниями ионизуемого атома (раздел 4.1) и отображает особенности электронной структуры области окружения. Таким образом, статическая картина формирования БТСРСП, основанная на представлении о расщеплении атомных резонансов, испытывает существенные изменения под воздействием динамических эффектов, которые проявляются в количественном изменении положений резонансов, величины их расщепления и их интенсивности, а также в появлении новых элементов БТСРСП.

5. Обращенная фотоэмиссия

Как уже упоминалось во введении, спектры радиационного захвата электронов вблизи коротковолновой границы тормозного излучения, так же как рентгеновские спектры поглощения, содержат информацию об энергетическом распределении возбужденных электронных состояний исследуемых одноатомных или многоатомных систем (рис. 1). Процесс радиационного захвата обычно рассматривается как спонтанный излучательный переход электрона между состояниями сплошного спектра. При этом энергия и симметрия начального состояния перехода определяются энергией первичного пучка электронов, а характеристики конечного состояния определяются исследуемой системой. В отличие от процесса поглощения рентгеновских лучей радиационный захват электронов в общем случае не сопряжен с образованием вакансии на внутреннем уровне атома, что не позволяет определить центр распространения электронной волны конечного состояния этого процесса.

С методической точки зрения существует два способа получения спектров радиационного захвата электронов. В одном из них фиксируется энергия электронов первичного пучка и регистрируется спектральная зависимость интенсивности тормозного излучения вблизи его коротковолновой границы. В другом способе фиксируется энергия кванта регистрируемого излучения и исследуется зависимость интенсивности тормозного излучения в этом узком спектральном диапазоне от энергии налетающих электронов (изохромата тормозного излучения).

Процесс радиационного захвата электронов имеет глубокое физическое сходство с обращенным во времени процессом фотоэмиссии. Применительно к поверхности твердых тел принцип эквивалентности был впервые сформулирован в работах [61, 62]. В этих же работах было предложено общепринятое сейчас название процессов радиационного захвата электронов вблизи коротковолновой границы тормозного излучения — обращенная фотоэмиссия (ОФЭ). Поскольку гамильтониан взаимодействия в процессах фотоэмиссии и ОФЭ одинаков, теоретические модели, разработанные для описания фотоэмиссии, легко

модифицируются для описания процесса ОФЭ. Например, по аналогии с прямым межзонными переходами в кристалле распределение интенсивности излучени в спектре ОФЭ, полученном при энергии первичных электронов ε, можн представить в следующем виде:

$$I(\varepsilon, \omega) \sim \Sigma_{i,f} \int |M_{i,f}|^2 \delta(E_i(k) - E_f(k) - \omega)\, \delta(E_i(k) - \varepsilon)\, dk, \qquad (23$$

где M_{if}, — матричный элемент вероятности перехода, E_i и E_f — энергия начальны и конечных состояний процесса ОФЭ, зависящая в общем случае от квазиимпульс электрона в кристалле. δ-функции выбирают начальные состояния кристалл соответствующие начальной энергии налетающих электронов ε, и обеспечива выполнение законов сохранения энергии и импульса. Суммирование проводит по всем возможным начальным и конечным состояниям в первой зоне Бриллюэ кристалла, переходы между которыми рождают фотон с энергией ω.

Если предположить, что $M_{i,f} = \text{const}$, то выражение (23) будет описыва функцию объединенной плотности начальных и конечных состояний. Если энерг первичных электронов достаточно велика, чтобы электроны начального состоян в кристалле можно было рассматривать как свободные, то распределен интенсивности спектра ОФЭ будет пропорционально энергетическому распре лению плотности конечных (незаполненных) электронных состояний систем Обычно спектры ОФЭ в рентгеновской области интерпретируются на базе э предположений.

В области ультрамягкого рентгеновского излучения спектры ОФЭ впер были получены в работе [63] для металлического вольфрама с использовани различных энергий первичного пучка электронов (регистрировался спектр ротковолновой границы тормозного излучения). Было замечено, что форма сп тра ОФЭ зависит от энергии налетающих электронов, что противоречит пр положению о постоянстве матричного элемента вероятности переходов.

Более детально вопрос о зависимости интенсивности спектров ОФЭ от энер первичных электронов исследовался в работах [64–66] на примере редкоземель и переходных металлов в атомном приближении. Интенсивность $I(E, \varepsilon)$ пере электронов из начального состояния с энергией ε в конечное состояние с энер E с излучением фотона энергии $\omega = \varepsilon - E$ описывалась выражением

$$I(E, \varepsilon) \sim N_\gamma(\omega)\, N_e(E)\, W(E, \varepsilon),$$

где N_γ и N_e — плотности фотонных и электронных состояний, W — вероят перехода между начальным и конечным состояниями процесса. Как уже чалось, вероятность перехода одинакова для процессов фотовозбуждения и В дипольном приближении она определяется интегралами вида

$$D(E, \varepsilon) = \int r^3 \varphi_E(r)\, \psi_\varepsilon(r)\, dr,$$

где φ_E и ψ_ε — радиальные части волновых функций начального и коне состояний [10].

Формирование спектра ОФЭ происходит в процессе спонтанных излуча ных переходов электронов с энергией ε в свободные $4f$-состояния атомо коземельных элементов (РЗЭ) или $3d$-состояния атомов переходных ме первого периода (ПМ). Для описания $4f$-состояний атомов РЗЭ использо хартри-фоковские волновые функции свободных ионов, рассчитанные в [67]. В качестве $3d$ волновых функций атомов ПМ использовались резу расчета [68]. Поскольку основной интерес представляло исследование изме интенсивности спектров ОФЭ в широком интервале энергий налетающих тронов, тонкая структура спектров, связанная с взаимодействием электр

ОФЭ. Например, по аналогии с прямыми
пределение интенсивности излучения
ии первичных электронов ε, можно

$$E_f(k) - \omega)\,\delta\,(E_i(k) - \varepsilon)\,dk, \qquad (23)$$

ерехода, E_i и E_f — энергия начальных
щая в общем случае от квазиимпульса
ют начальные состояния кристалла,
ющих электронов ε, и обеспечивают
импульса. Суммирование проводится
состояниям в первой зоне Бриллюэна
ают фотон с энергией ω.
о выражение (23) будет описывать
и конечных состояний. Если энергия
обы электроны начального состояния
как свободные, то распределение
онально энергетическому распреде-
) электронных состояний системы.
сти интерпретируются на базе этих

излучения спектры ОФЭ впервые
ского вольфрама с использованием
ронов (регистрировался спектр ко-
). Было замечено, что форма спек-
лектронов, что противоречит пред-
та вероятности переходов.
сивности спектров ОФЭ от энергии
[54–56] на примере редкоземельных
ии. Интенсивность $I(E, \varepsilon)$ перехода
ε в конечное состояние с энергией
сывалась выражением

$$W(E, \varepsilon), \qquad (24)$$

нных состояний, W — вероятность
яниями процесса. Как уже отме-
юцессов фотовозбуждения и ОФЭ.
интегралами вида

$$\psi_\varepsilon(r)\,dr, \qquad (25)$$

ункций начального и конечного

процессе спонтанных излучатель-
бодные $4f$-состояния атомов ред-
ия атомов переходных металлов
ний атомов РЗЭ использовались
к ионов, рассчитанные в работе
ПМ использовались результаты
тавляло исследование изменения
вале энергий налетающих элек-
взаимодействием электронов в

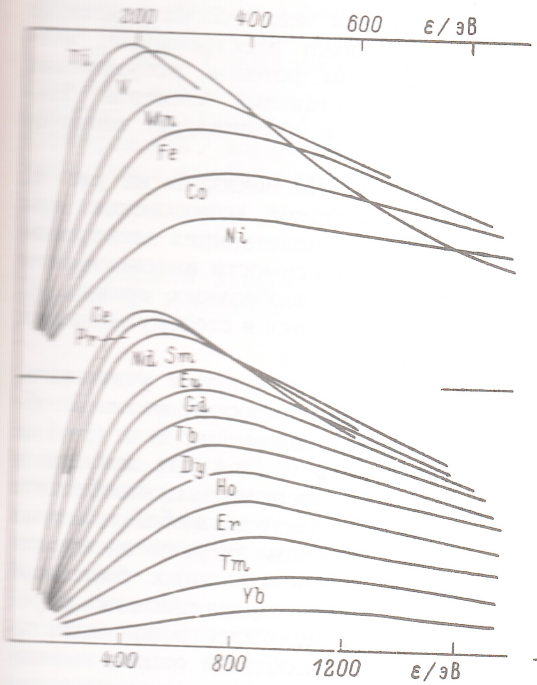


Рис. 6. Расчет интенсивности ОФЭ для некоторых РЗЭ и переходных металлов.

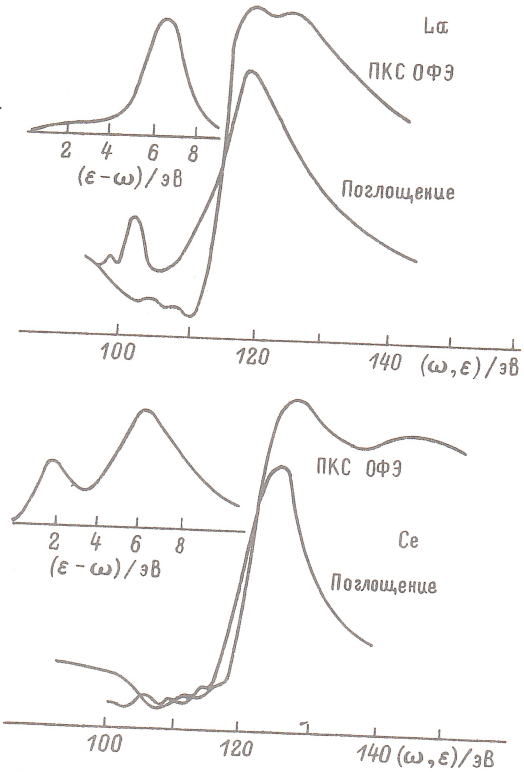


Рис. 7. Зависимость интенсивности главных максимумов спектров ОФЭ оксидов лантана и церия от энергии налетающих электронов. На вставках приведены спектры ОФЭ.

незаполненных $4f^{n+1}$- и $3d^{n+1}$-оболочках, не рассматривалась (n — заселенность оболочек в основном состоянии атомов). Не рассматривались также эффекты, обусловленные перестройкой электронной структуры атомов под действием налетающего электрона.

Волновая функция налетающего электрона в выбранном интервале энергий представлялась в виде плоской волны. Ее разложение на сферические гармоники относительно выделенного центра хорошо известно

$$\exp(ikr) = 4\pi\,\Sigma_{l,m} i^l j_l(kr)\,Y_{l,m}^*(\hat{\mathrm{k}})\,Y_{l,m}(\hat{\mathrm{r}}), \qquad (26)$$

где j_l — сферическая функция Бесселя, k — волновой вектор электрона, $Y_{l,m}$ — сферические функции, $\hat{\mathrm{k}}$ и $\hat{\mathrm{r}}$ — направления векторов k и r.

В дипольном приближении необходимо учитывать только слагаемые с $l = l' \pm 1$, где l' характеризует атомное состояние. Вероятность перехода $W(E, \varepsilon)$ определяется соотношением [10]

$$W(E_{n,l}, \varepsilon) \sim \omega/(2l+1)(ld(n, l, \varepsilon, l-1)^2 + (l+1)\,d(n, l, \varepsilon, l+1)^2), \qquad (27)$$

где $d(n, l, \varepsilon, l \pm 1) = D(E, \varepsilon)$ определяется формулой (25), в которой $\varphi_E(r) = R_{n,l}(r)$ — радиальная часть атомной волновой функции, $\psi_\varepsilon(r) = j_{l\pm1}((2\varepsilon)^{1/2}r)$ — составляющая разложения плоской волны. Учитывая, что $N_\gamma \sim \omega^2$, интенсивность $I(E_{n,l}, \varepsilon)$ из (24) можно выразить соотношением

$$I(E_{n,l}, \varepsilon) \sim \omega^3 (2l+1)^{-1} (ld(n, l, \varepsilon, l-1)^2 + (l+1) d(n, l, \varepsilon, l+1)^2). \quad (28$$

Для сравнительной оценки считалось, что энергия всех рассматриваемы конечных состояний одинакова и составляет несколько электронвольт. Ин тенсивность, определяемая по (28), выражается числом фотонов, испущенны атомом в единицу времени в расчете на один налетающий электрон. Ин тенсивность рассчитывается с учетом числа вакансий в оболочке, на котору захватывается электрон.

Результаты расчета для некоторых атомов РЗЭ и ПМ показаны на рис. 6 При их анализе необходимо учитывать, что энергия фотонов, возникающих пр радиационном захвате, примерно соответствует энергии налетающих электроно (на несколько электронвольт меньше ее). Видно, что зависимости интенсивност спектров ОФЭ от энергии электронов имеют вид куполообразных кривых. С увеличением атомного номера максимумы кривых смещаются в сторону меньши энергий.

При объяснении наблюдаемых зависимостей $I(E_{n,l}, \varepsilon)$ следует учитыват что из-за дипольного характера переходов в разложении плоской волны необ ходимо учитывать парциальные волны с угловым моментом $l = l' \pm 1$ ($l = 1$ $l = 3$ для захвата в $3d$-состояния атомов ПМ и $l = 2$ и $l = 4$ для захвата $4f$-состояния РЗЭ). При малых кинетических энергиях центробежно отталкивание $l(l+1)/2r^2$ препятствует проникновению электрона в область остов атомов, где локализованы $3d$- и $4f$-состояния. С ростом энергии электрон вероятность его проникновения в область локализации конечных состояни увеличивается, что отражается в увеличении интенсивности радиационных пер ходов. По мере дальнейшего увеличения энергии налетающих электронов радиал ная часть волновой функции начинает осциллировать в области остова атомо Поэтому интенсивность начиная с некоторого максимального значения монотонн уменьшается. Наблюдаемое на рис. 6 смещение положения максимумов кривы с изменением атомного номера определяется в основном изменением радиус локализации конечных состояний. Большей пространственной локализации эти состояний соответствуют бо́льшие значения энергии максимумов $I(E_{n,l}, \varepsilon)$.

Более детальный анализ показывает, что переходы из состояний налетающе электрона с меньшим значением l определяют поведение и величин интенсивности спектров ОФЭ при малых ε. Области больших значений ε соо ветствуют переходы из состояний $l = l' + 1$. В случае твердого тела, когда волнова функция электрона в зоне проводимости может быть представлена суперпозиции атомных волновых функций различной симметрии, изменение энергии первичны электронов может вызвать значительные изменения формы спектров ОФЭ. Наиб лее благоприятные условия для проявления состояний с малыми значениями возникают в случае использования малых ε, состояния с большими значениям l интенсивнее заселяются электронами больших энергий. Эти закономерност позволяют получать информацию об энергетическом распределении парциальны плотностей возбужденных состояний.

Описанные зависимости интенсивности и формы спектров ОФЭ от энерги первичных электронов связаны только с изменением структуры начальных с стояний процесса радиационного захвата. В том случае, когда энергия налетающи электронов варьируется в области значений, соответствующих потенциала ионизации внутренних уровней атомов, становится возможным проявление эф фектов динамического экранирования канала прямого радиационного захват связанных с увеличением динамической поляризуемости вещества. В этих обл стях энергии возбуждения можно ожидать появления особенностей в энергетич ской зависимости интенсивности спектров ОФЭ. Вид этой зависимости во много должен определяться характером спектральной зависимости сечения фотово буждения внутреннего уровня. Эффекты динамического экранирования кана

$1)^2 + (l+1)\,d\,(n,\ l,\ \varepsilon,\ l+1)^2)$. (28)

что энергия всех рассматриваемых
ляет несколько электронвольт. Ин-
ается числом фотонов, испущенных
один налетающий электрон. Ин-
вакансий в оболочке, на которую

ов РЗЭ и ПМ показаны на рис. 6.
энергия фотонов, возникающих при
ует энергии налетающих электронов
дно, что зависимости интенсивности
от вид куполообразных кривых. С
ивых смещаются в сторону меньших

стей $I\,(E_{n,\ l},\ \varepsilon)$ следует учитывать,
разложении плоской волны необ-
ловым моментом $l = l' \pm 1$ ($l = 1$ и
ПМ и $l = 2$ и $l = 4$ для захвата в
ических энергиях центробежное
новению электрона в область остова
ия. С ростом энергии электрона
локализации конечных состояний
интенсивности радиационных пере-
и налетающих электронов радиаль-
лировать в области остова атомов.
максимального значения монотонно
ие положения максимумов кривых
в основном изменением радиуса
пространственной локализации этих
нергии максимумов $I\,(E_{n,\ l},\ \varepsilon)$.
ереходы из состояний налетающего
деляют поведение и величину
бласти больших значений ε соот-
учае твердого тела, когда волновая
быть представлена суперпозицией
ии, изменение энергии первичных
ения формы спектров ОФЭ. Наибо-
остояний с малыми значениями l
остояния с большими значениями
их энергий. Эти закономерности
ском распределении парциальных

формы спектров ОФЭ от энергии
ением структуры начальных со-
случае, когда энергия налетающих
соответствующих потенциалам
ится возможным проявление эф-
прямого радиационного захвата,
зуемости вещества. В этих обла-
ения особенностей в энергетиче-
Вид этой зависимости во многом
зависимости сечения фотовоз-
ического экранирования канала

прямого радиационного захвата были обнаружены впервые в работах [6, 7] при исследовании спектров ОФЭ лантана и церия в области $3d$-порогов ионизации (энергия электронов около 1000 эВ). Систематическое исследование этих эффектов в области ультрамягкого рентгеновского излучения вблизи $4d$-порогов РЗЭ было проведено в работах [65, 66, 69].

На рис. 7 показаны результаты исследования зависимости интенсивности главных максимумов спектров ОФЭ оксидов лантана и церия от энергии налетающих электронов. Спектры ОФЭ приведены на вставках рис. 7. Максимумы спектров ОФЭ возникают в результате захвата налетающего электрона в незаполненные $4f$-состояния атомов РЗЭ [70]

$$4f^n + e^- \to 4f^{n+1} + \gamma. \tag{29}$$

В области энергии возбуждения, близкой к порогам ионизации $4d$-уровня атомов РЗЭ, становится возможным образование промежуточного состояния

$$4d^{10}4f^n + e^- \to 4d^9 4f^{n+2} \to 4d^{10}4f^{n+1} + \gamma. \tag{30}$$

При этом промежуточное возбужденное состояние распадается при переходе одного из $4f$-электронов на $4d$-вакансию с излучением фотона. Конечные и начальные состояния процессов (29) и (30) одинаковы, поэтому становится возможной квантовая интерференция этих каналов радиационного захвата электронов. Именно это явление, связанное с резким возрастанием динамической поляризуемости атомов РЗЭ в области $4d$—$4f$-переходов, по-видимому, является причиной возникновения характерных резонансных профилей зависимостей $I\,(E_{4d},\ \varepsilon)$. Эти зависимости можно назвать спектрами постоянных конечных состояний (ПКС) ОФЭ. В данном случае фиксируется одно из конечных состояний конфигурации $4f^{n+1}$, соответствующее главному максимуму спектра ОФЭ. О резком возрастании динамической поляризуемости атомов РЗЭ свидетельствует существование гигантских максимумов фотопоглощения в исследованной области возбуждения (спектры поглощения показаны на рис. 7). Существование выраженной структуры спектров ПКС ОФЭ обеспечивает возможность исследования энергетического распределения локальной плотности незаполненных электронных состояний.

6. Теоретический анализ динамических эффектов формирования спектра обращенной фотоэмиссии

Для проверки предположения о механизме динамического экранирования канала прямого радиационного захвата нами проведена теоретическая оценка формы спектра ПКС ОФЭ в приближении случайных фаз с обменом (ПСФО) [71] для атома лантана. Выбор лантана продиктован чрезвычайной сложностью мультиплетной структуры промежуточного состояния для других РЗЭ ($4d^9 4f^{n+2}$ при $n > 0$), что сильно усложняет вычисление волновых функций такого состояния.

Под влиянием внешнего электромагнитного поля происходит изменение самосогласованного потенциала, в котором движутся электроны атома. Поэтому амплитуда ОФЭ представляет собой сумму двух членов. Первый описывает вылет электрона за счет его непосредственного взаимодействия с потенциалом атома, а второй — за счет изменения самосогласованного поля атома. В приближении Хартри—Фока гамильтониан включает наряду с кулоновским полем ядра и потенциал внешнего поля.

Рассмотрим уравнение приближения случайных фаз с обменом (ПСФО) для матричного элемента эффективного внешнего поля $M\,(\omega)$

$$n_t = 1 \text{ при } t \leqslant F,\ n_t = 0 \text{ при } t > F$$

$$(k_2 | M(\omega) | k_1) = (k_2 | -pA(r)/c | k_1) + \sum_{k3,\,k4} (n_{k_3} - n_{k_4})(k_1 | M(\omega) | k_3) \times$$

$$\times (k_2 k_3 | U | k_1 k_4)/(e_{k_3} - e_{k_4} + \omega + i\delta(1 - 2n_{k_4})),$$

где k_1 — начальное состояние, k_2 — конечное состояние, $k_3 k_4$ — электрон-дыро
пара (F — уровень Ферми, p — импульс электрона, A — потенциал поля).

Уравнение (31) является обобщением уравнений Хартри—Фока, позволяю
учесть реакцию электронов на слабое внешнее поле, приводящее к измене
самосогласованного потенциала. Здесь по определению

$$(k_2 k_3 | U | k_1 k_4) = \iint \varphi_{k_2}^*(r')\, \varphi_{k_3}^*(r)/|r - r'| \times$$

$$\times (\varphi_{k_1}(r')\, \varphi_{k_4}(r) - \varphi_{k_1}(r)\, \varphi_{k_4}(r'))dr'dr.$$

Матричный элемент эффективного внешнего поля $(k_2 | M(\omega) | k_1)$ в
состоит из двух членов. Первый $(k_2 | -pA(r)/c | k_1)$, называемый прямым, оп
вает непосредственное воздействие внешнего поля на электрон, который перех
из состояния k_1 в состояние k_2. Второй член, называемый корреляцион
описывает возбуждение внешним полем другого электрона с образованием э
трон-дырочной пары $k_3 k_4$. Взаимодействие в последнем члене (31) привод
переходу $k_3 k_4$ в $k_1 k_2$, т. е. к передаче возбуждения от других атомных электр
(по k_3 и k_4 суммируется) к рассматриваемому.

Физически можно представить, что под влиянием поля $A(r)$, атом
формируется, поляризуется, так что поле, реально действующее на ионизуе
электрон, отличается от $A(r)$ и в значительной мере определяется поляри
мостью электронных оболочек атома.

Введем понятие эффективного взаимодействия $\Gamma(\omega)$ между электрон
Представим себе, что источником внешнего поля δU является атомный элект
который переходит из состояния $k_3 \leqslant F$ в состояние $k_4 > F$. Тогда $(k_2 | \delta U |$
$(k_2 k_3 | U | k_1 k_4)$ и уравнение для $\Gamma(\omega)$ получается из (31) заменой $(k$
$pA(r)/c | k_1)$ на $(k_2 k_3 | U | k_1 k_4)$. Матричные элементы $(k_2 | M(\omega) | k_1)$ заменя
на $(k_2 k_3 | \Gamma(\omega) | k_1 k_4)$, так что уравнение (31) переходит в уравнение для Г

$$(k_1 k_3 | \Gamma(\omega) | k_2 k_4) = (k_1 k_3 | U | k_2 k_4 + \Sigma_{k5,\,k6} (n_{k_5} - n_{k_6})(k_1 k_6 | U | k_2 k_5)(k_5 k_3 \times$$

$$\times | \Gamma(\omega) | k_6 k_4)/(e_{k_5} - e_{k_6} + \omega + i\delta(1 - 2n_{k_6})).$$

Второй (корреляционный) член в (33) определяет отклонение эффектив
взаимодействия от чисто кулоновского. Тогда уравнение для $(k_2 | M(\omega)$
может быть выражено с помощью (33) через $\Gamma(\omega)$

$$(k_2 | M(\omega) | k_1) = (k_2 | -pA(r)/c | k_1) + \Sigma_{k3,\,k4} (n_{k_3} - n_{k_4})(k_4 | -$$

$$- pA(r)/c | k_3)(k_2 k_3 | \Gamma(\omega) | k_1 k_4)/(e_{k_2} - e_{k_4} + \omega + i\delta(1 - 2n_{k_4})).$$

В такой форме корреляции включены в эффективное взаимодействие Г
которое от внешнего поля не зависит и полностью определяется свойст
самого атома.

Диаграммное представление процесса ОФЭ изображено на рис. 8, где Г (
волнистая заштрихованная линия. Амплитуда a представляет прямой про

$n_t = 0$ при $t > F$

$$\sum_{k_3,\ k_4} (n_{k_3} - n_{k_4})(k_1|M(\omega)|k_3) \times$$

$$+ \omega + i\delta\,(1 - 2n_{k_4})), \qquad (31)$$

состояние, k_3k_4 — электрон-дырочная
ектрона, A — потенциал поля).
авнений Хартри—Фока, позволяющим
шнее поле, приводящее к изменению
пределению

$$)\,\varphi_{k_3}^*(r)/|r - r'| \times$$

$$(r)\,\varphi_{k_4}(r'))dr'dr. \qquad (32)$$

шнего поля $(k_2|M(\omega)|k_1)$ в (31)
$/c|k_1)$, называемый прямым, описы-
ioля на электрон, который переходит
лен, называемый корреляционным,
ого электрона с образованием элек-
последнем члене (31) приводит к
ения от других атомных электронов
гу.

влиянием поля $A(r)$, атом де-
ально действующее на ионизуемый
ной мере определяется поляризуе-

йствия $\Gamma(\omega)$ между электронами.
ля δU является атомный электрон,
стояние $k_4 > F$. Тогда $(k_2|\delta U|k_1) =$
учается из (31) заменой $(k_2|-$
менты $(k_2|M(\omega)|k_1)$ заменяются
переходит в уравнение для $\Gamma(\omega)$

$$_5 - n_{k_6})(k_1k_6|U|k_2k_5)(k_5k_3 \times$$

$$i\delta\,(1 - 2n_{k_6})). \qquad (33)$$

деляет отклонение эффективного
уравнение для $(k_2|M(\omega)|k_1)$
(ω)

$$_{k_3,\ k_4}(n_{k_3} - n_{k_4})(k_4| -$$

$$^2{}_{k_4} + \omega + i\delta\,(1 - 2n_{k_4})). \qquad (34)$$

ективное взаимодействие $\Gamma(\omega)$,
остью определяется свойствами

ображено на рис. 8, где $\Gamma(\omega)$ —
представляет прямой процесс

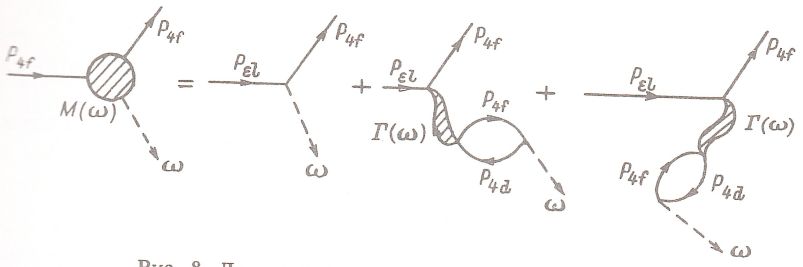


Рис. 8. Диаграммное представление процесса ОФЭ.

захвата налетающего электрона на имеющийся свободный уровень. Амплитуды b и c описывают случай ступенчатого процесса, b — под воздействием внешнего поля возбуждается дискретное электрон-дырочное состояние. В результате кулоновского взаимодействия $4f$-электрон возвращается в исходное состояние, а высвобождающаяся энергия высвечивается в виде фотона. Случай c представляет собой так называемую диаграмму «назад во времени». В результате столкновения электронов образуется электрон-дырочное состояние, которое затем, встречаясь с электроном, распадается с излучением фотона.

Рассмотрим дискретные возбуждения атома, а также возбуждения, лежащие в сплошном спектре внешних подоболочек, по энергии близкие к дискретным возбуждениям более глубоких подоболочек. Последние состояния называются автоионизационными. Они были бы чисто дискретными, если бы отсутствовало взаимодействие между электронами наружных и внутренних оболочек. Благодаря взаимодействию возбуждение внутренней оболочки передается внешней оболочке и приводит к удалению из атома одного из наружных электронов, т. е. к процессу автоионизации.

Сечение процесса ОФЭ можно выразить следующим образом [10]:

$$\sigma_p(\omega) = \sigma_0\,((1 - p^2) + p^2(q + \xi)^2/(1 + \xi^2)), \qquad (35)$$

где $\xi = [\omega - \omega_i - \mathrm{Re}\,(\Gamma_{ii}(\omega))]/(1/2\gamma_i)$, γ_i — ширина автоионизационного состояния (резонанса). Это совпадает с выражением для профиля Фано [11, 71], однако параметры p, q, γ выражаются через эффективное взаимодействие $\Gamma(\omega)$ и оказываются зависящими от ω.

В качестве конечного $4f$ $(4d^{10}4f^1)$-состояния используется волновая функция Хартри—Фока для трехзарядного иона, задаваемая аналитически: $P_{4f}(r) = r^4 \sum_{i=1,\ 4} c_i \times$ $\times \exp(-z_i r)$ [72]. Однако информация о коэффициентах для La отсутствует, так как в основном состоянии атома La не содержит f-электронов. Анализ данных [72] показал, что различия в коэффициентах c_i и z_i для всего ряда РЗЭ невелики. Это позволило вычислить коэффициенты c_i и z_i для La^{2+} путем экстраполяции. Получены следующие значения: $c_{1,\ 4} = 602.49986,\ 76.55184,\ 13.809741,\ 0.358668$; $z_{1,\ 4} = 9.359,\ 5.342,\ 3.561,\ 1.934$. Вопрос о $4f$-волновой функции $P_{4f}^*(r)$ для промежуточного состояния более сложен (конфигурация $4d^94f^2$) из-за искажающего влияния $4d$-дырки. В качестве простейшего приближения и в силу отсутствия соответствующих данных можно попробовать использовать ту же волновую функцию. Информация о $4d$-волновых функциях $P_{4d}(r)$ (в виде таблиц) имеется в работе [73] (для нейтрального атома).

Начальное состояние налетающих электронов представляется в виде плоской волны. В разложении плоской волны по сферическим функциям Бесселя учитывается только член, зависящий от радиальной переменной

$$R_{k,\ l}(r) = (2\pi k/r)^{1/2} J_{l+1/2}(kr) = 2kj_l(kr), \qquad (36)$$

где $k = (2\varepsilon)^{1/2}$ (ε — энергия электрона), а $j_l(x) = (\pi/2x)^{1/2} J_{l+1/2}(x)$.
дипольного приближения при непосредственном вычислении ди
матричных элементов в разложении (36) необходимо учитывать лишь сл
с $l = l^* \pm 1$, где l^* конечное $4f$-состояние.

Для расчета сечения ПКС ОФЭ La в области $4d$-порогов возбуж
ионизации использовались следующие формулы: сечение $\sigma(\omega)$ [71]

$$\sigma(\omega) = 4\pi^2\omega/c \sum_{l=2,4} |d_{4f,pl}|^2 \cos(\Delta)(q \tan(\Delta) - 1)|^2.$$

Здесь ω — энергия излученного фотона и ε — энергия налетающего эл
Согласно результатам экспериментов [64–66], максимум интенсивнос
оксида La соответствует энергии 6.5 эВ, т. е. $\varepsilon - \omega = 6.5$ эВ. На эти
энергии настраивался детектор выходящего излучения для каждого зн
и был получен спектр ПКС ОФЭ оксида La. Это же соотношение ме
ε взято при расчете спектра ПКС ОФЭ La в области $4d$-порога возбу
ионизации.

В формуле (37)

$$q = d_{4d,4f}/(\pi V(\omega)\, d_{4f,el}), \quad \tan(\Delta) = -\pi |V(\omega)|^2/(\omega - \omega_i),$$

$$\omega_i = E_{4f} - E_{4d} - F(E).$$

Величина ω_i — резонансная энергия включает в себя разность эне
уровней E_{4f}—E_{4d}= 118 эВ [66] и величины сдвига резонанса, в данн
подбираемого исходя из условия оптимизации совпадения положения
ОФЭ в теории и эксперименте. Дипольные матричные элементы пре
собой амплитуду вероятности прямого радиационного захвата налетаю
трона в $4f$-состояние

$$d_{4f,el} = ((2l+1)(2l^*+1))^{1/2} \begin{pmatrix} l & 1 & l^* \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \int P_{4f}(r)\, r P_{el}(r)\, dr,$$

амплитуду вероятности образования промежуточных, радиационно
ющихся состояний ступенчатого канала захвата

$$d_{4f,4d} = ((2l_2+1)(2l_3+1))^{1/2} \begin{pmatrix} l_2 & 1 & l_3 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \int P_{4f}^*(r)\, r P_{4d}(r)\, dr.$$

Величина

$$V(\omega) = ((2l+1)(2l^*+1)(2l_2+1)(2l_3+1))^{1/2} \int dr' \int dr P_{el}(r)\, P_{4f}$$

$$\times (r/r'^2)\, P_{4f}^*(r')\, P_{4d}(r') + P_{el}(r')\, P_{4f}(r')(r/r'^2)\, P_{4f}^*(r)\, P_{4d}($$

есть эффективное взаимодействие, приводящее к уширению диск
бужденного состояния. Здесь l — азимутальные квантовые числа
состояний, участвующих в обменном взаимодействии; l_2 и l_3 — для про
$4d$- и $4f$-состояний $l_2 = 2$, $l_3 = 3$, l^* — конечное $4f$-состояние $l^* = 3$ и
симметрия начального состояния, представленного плоской волной в
по сферическим функциям Бесселя. Таким образом, задача
вычислению радиальных интегралов (39)—(41).

В результате проведенных расчетов было получено сечение ПК
области энергий налетающих электронов ε от 90 до 140 эВ. Получе
не соответствует экспериментальным данным [64–66]. Резкое
видимо, связано с тем, что в данной модели использовались волно

$j_l(x) = (\pi/2x)^{1/2} J_{l+1/2}(x)$. В силу
твенном вычислении дипольных
бходимо учитывать лишь слагаемые

области $4d$-порогов возбуждения и
улы: сечение $\sigma(\omega)$ [71]

$$s(\Delta)(q\tan(\Delta) - 1)|^2. \qquad (37)$$

— энергия налетающего электрона.
[6], максимум интенсивности ОФЭ
е. $\varepsilon - \omega = 6.5$ эВ. На эти значения
излучения для каждого значения ε
а. Это же соотношение между ω и
в области $4d$-порога возбуждения и

$$) = -\pi |V(\omega)|^2/(\omega - \omega_i),$$

$$- F(E). \qquad (38)$$

ючает в себя разность энергий двух
сдвига резонанса, в данной работе
ии совпадения положения резонанса
матричные элементы представляют
ционного захвата налетающего элек-

$$\begin{pmatrix} 1 & l^* \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \int P_{4f}(r)\, rP_{el}(r)\, dr, \qquad (39)$$

межуточных, радиационно распада-
квата

$$\begin{pmatrix} 1 & l_3 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \int P_{4f}^*(r)\, rP_{4d}(r)\, dr. \qquad (40)$$

$$+ 1))^{1/2} \int dr' \int dr P_{el}(r)\, P_{4f}(r) \times$$

$$P_{4f}(r')(r/r'^2)\, P_{4f}^*(r)\, P_{4d}(r) \qquad (41)$$

ящее к уширению дискретного воз-
ьные квантовые числа электронных
действии; l_2 и l_3 — для промежуточных
ное $4f$-состояние $l^* = 3$ и $l = l^* \pm 1$ —
ленного плоской волной в разложении
аким образом, задача сводится к
-(41).
ло получено сечение ПКС ОФЭ La в
от 90 до 140 эВ. Полученное сечение
нным [64–66]. Резкое расхождение,
ли использовались волновые функции

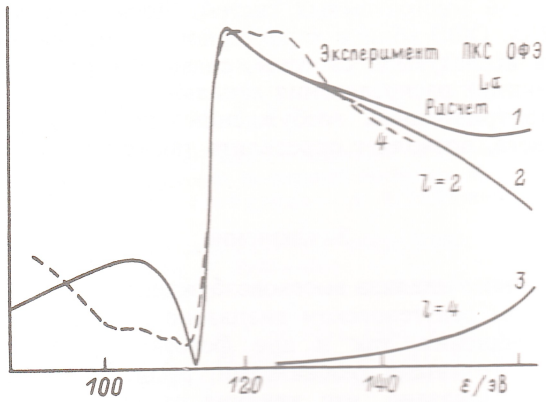


Рис. 9. Расчет интенсивности захвата в $4f$-состояния лантана (*1*), (*2*), (*3*) — вклады начальных состояний с симметрией $l = 2$ и $l = 4$ соответственно.

$P_{4d}(r)$ и $P_{4f}(r)$ [72, 73] для нейтрального атома La и конфигурации $4d^{10}4f^1$ соответственно, причем для конечного и промежуточного состояния $P_{4f}(r)$ была взята одинаковой. В действительности в процессе принимают участие более сложные электронные состояния, волновые функции для которых в литературе обнаружить не удалось. В качестве первого шага для разрешения этой проблемы имеющиеся волновые функции были сжаты (растянуты) с сохранением нормировки ($P(r) \to a^{-1/2}P(ar)$), что позволяет грубо моделировать изменение электронной плотности в зависимости от конфигурации терма и заряда иона, где a — параметр сжатия. При выборе значений $a = 0.6$ и 1.4 соответственно для $P_{4d}(r)$ и $P_{4f}^*(r)$ были получены результаты для сечения процесса, приведенные на рис. 9, кривая *1*.

Применение указанных параметров сжатия оправдывается наличием дырки в $4d$-оболочке ($4d^9 4f^2$), что должно приводить к уменьшению радиуса $4f$-состояния (эффективное увеличение заряда ядра). В то же время $4d$-функция должна иметь больший радиус по сравнению с нейтральным атомом (экранировка ядра двумя дополнительными f-электронами).

Кривые *2* и *3* (рис. 9) представляют теоретическое сечение процесса для различных симметрий начальных состояний $P_{el}(r)$ в представлении налетающего электрона в виде плоской волны, разложенной по сферическим функциям Бесселя. В рамках дипольного приближения $l = l^* \pm 1$, где $l^* = 3$ — симметрия конечного $4f$-состояния. Вклад процесса с начальной симметрией $l = 2$, т. е. переход $l \to l^* - 1$, значительно больше вклада от перехода $l \to l^* + 1$, что согласуется с выводами [10]. Результаты эксперимента [64–66] представлены кривой *4*, при данных значениях параметра a согласие эксперимента с расчетом является удовлетворительным. При вычислении сечения ПКС ОФЭ La как интерференционной суммы прямого и ступенчатого процессов параметр профиля Фано q оказывается зависящим от энергии.

Проведенный теоретический анализ показывает, что формирование спектров ПКС ОФЭ действительно происходит в результате динамического экранирования канала прямого радиационного захвата виртуальными возбуждениями атома РЗЭ в области $4d$—$4f$-переходов. Полученные закономерности должны быть справедливы не только для атомов лантана, но и для других атомов, спектры фотоионизационного поглощения которых содержат резонансные особенности вблизи порогов.

Обнаруженное свойство позволяет использовать спектроскопию ОФЭ для исследования энергетического распределения локальной плотности незанятых

электронных состояний многоатомных систем. Появление резонансных особ
ностей в спектре ПКС ОФЭ вблизи характерного порога фотопоглощения ато
входящего в состав исследуемой системы, связывает резонирующую структ
спектра ОФЭ с функцией распределения локальной плотности состояний дан
атома. Характер внутриатомных возбуждений, экранирующих канал прям
радиационного захвата, позволяет определить также и симметрию локализов
ных состояний.

Заключение

В основе проведенного анализа высоковозбужденных состояний многоатом
систем в ультрамягком рентгеновском диапазоне энергий, формирующихся
в процессе фотопоглощения, так и при фотозахвате электронов, лежит
генетическая связь с атомными резонансами, расположенными в том же сп
тральном интервале. Показано, что влияние окружения (среды) на атом
резонансы эффективно может быть описано при помощи локальных электр
но-оптических характеристик вещества, т. е. таких электронно-оптических
рактеристик окружения, как отражательная и пропускающая способности, по
затель преломления и функция энергетических потерь электронов в окружен
Локальные электронно-оптические характеристики образуют набор парамет
БП в веществе, который наиболее прямо связан со структурой наблюдаем
возбужденных состояний. Анизотропные и спектральные свойства указанн
характеристик тесно связаны с набором структурных параметров БП (межатом
расстояния, координационные числа, углы связей и др.), изучение котор
является целью рентгеноспектральных методов диагностики локального строе
вещества. Показано, что резонансные особенности зависимости формы
интенсивности спектров ОФЭ обусловлены атомными ДЭ экранирования кана
прямого радиационного захвата электронов и также могут быть использова
для получения информации об электронной структуре БП. Полученные резу
таты указывают на перспективность дальнейших исследований высоковозбу
денных состояний и локальных электронно-оптических свойств вещества. Мож
ожидать увеличения информативности исследований, направленных на по
шение точности определения структурных параметров, характеризующих дос
точно удаленные координационные сферы, на основе анализа ДТСРСП с учет
дисперсии показателя преломления фотоэлектронных волн; изучение сил, д
ствующих на атом со стороны окружения при резонансном возбуждении м
гоатомной системы.

Список литературы

[1] Займан Дж. Модели беспорядка. М., 1982.
[2] Зимкина Т. М., Фомичев В. А. Ультрамягкая рентгеновская спектроскопия. Л., 197
[3] Немошкаленко В. В., Алешин В. Г. Электронная спектроскопия кристаллов. Ки
1976.
[4] Слэтер Дж. Методы самосогласованного поля для молекул и твердых тел. М., 1978.
[5] Photoemission and absorption spectroscopy of solids and interface with synchrotron radiation. (Pr
of Int. school of physics «Enrico Fermi», 1988) / Ed. by M. Campagna and R. Rosei, N. Y., 19
[6] Liefeld R. J., Burr A. F., Chamberlain M. B. // Phys. Rev. A. 1974. V. 9. N 1. P. 3
[7] Chamberlain M. B., Liefeld R. J., Burr A. F. // Phys. Rev. A. 1974. V. 9. N 2. P. 6
[8] Павлычев А. А., Кондратьева И. В. // ФТТ. 1986. Т. 28. № 3. С. 837—843.
[9] Павлычев А. А., Барри А., Виноградов А. С. // ФТТ. 1991. Т. 33. № 10. С. 298
2993.
[10] Амусья М. Я. Атомный фотоэффект. М., 1987.
[11] Фано У., Купер Дж. Спектральное распределение сил осцилляторов в атомах. М., 19
[12] Dehmer J. L., Dill D. // J. Chem. Phys. 1976. V. 65. P. 5327.
[13] Ведринский Р. В., Крайзман В. Л. // ЖЭТФ. 1978. Т. 74. В. 5. С. 1215—1229.
[14] Bianconi A., Dell-Ariccia H., Durham P. J., Pendry J. B. // Phys. Rev. B. 19
V. 26. P. 6502.
[15] Natoli C. R., Benfato M. // J. Phys. (Paris). 1986. V. 47. Colloq. C 8—11.

. Появление резонансных особен-
ого порога фотопоглощения атома,
ызывает резонирующую структуру
ьной плотности состояний данного
й, экранирующих канал прямого
также и симметрию локализован-

жденных состояний многоатомных
оне энергий, формирующихся как
тозахвате электронов, лежит их
расположенными в том же спек-
окружения (среды) на атомные
при помощи локальных электрон-
таких электронно-оптических ха-
пропускающая способности, пока-
х потерь электронов в окружении.
стики образуют набор параметров
язан со структурой наблюдаемых
спектральные свойства указанных
рных параметров БП (межатомные
связей и др.), изучение которого
в диагностики локального строения
бенности зависимости формы и
омными ДЭ экранирования канала
и также могут быть использованы
структуре БП. Полученные резуль-
йших исследований высоковозбуж-
тических свойств вещества. Можно
дований, направленных на повы-
раметров, характеризующих доста-
основе анализа ДТСРСП с учетом
тронных волн; изучение сил, дей-
ри резонансном возбуждении мно-

уры

ая рентгеновская спектроскопия. Л., 1971.
ктронная спектроскопия кристаллов. Киев,

ия молекул и твердых тел. М., 1978.
nd interface with synchrotron radiation. (Proc.
by M. Campagna and R. Rosei, N. Y., 1990.
B. // Phys. Rev. A. 1974. V. 9. N 1. P. 316.
F. // Phys. Rev. A. 1974. V. 9. N 2. P. 663.
T. 1986. T. 28. № 3. С. 837—843.
. С. // ФТТ. 1991. Т. 33. № 10. С. 2985—

ение сил осцилляторов в атомах. М., 1972.
V. 65. P. 5327.
ТФ. 1978. Т. 74. В. 5. С. 1215—1229.
. J., Pendry J. B. // Phys. Rev. B. 1982.

1986. V. 47. Colloq. C 8—11.

[106] Pavlychev A. A., Vinogradov A. S. Today and tomorrow in photoionisation. Proc. UK/USSR Seminar, Leningrad, 23—27 April, 1990 / Ed. by M. Ya. Amusia, J. B. West, Daresbury Lab. 1991. DL/SCI/R. 29. P. 124—128.
[107] Pavlychev A. A., Barry A., Potapov S. S. // Phys. Stat. Sol. (b). 1991. V. 168. N 2. P. 635—641.
[108] Ведринский Р. В., Крайзман В. Л., Новакович А. А., Тетерин Ю. А. // Препринт ИАЭ. М., 1980. ИАЭ-3368/12.
[109] Бабиков В. В. Метод фазовых функций в квантовой механике. М., 1976.
[20] Calogero F. Variable phase approach in quantum mechanics. M., 1972.
[21] Pavlychev A. A., Barry A., Vinogradov A. S. // Physica Scripta. 1991. V. 44. N 4. P. 339—404.
[22] Бугаев Л. А. // Автореф. докт. дис. Санкт-Петербург, 1991.
[23] Teo B. K. // JACS. V. 103. N 14. P. 3990—4001.
[24] Boland J. J., Crane S. E., Baldeschweiler J. D. // J. Chem. Phys. 1982. V. 77. N 1. P. 142—153.
[25] Vedrinsky R. V., Bugaev L. A. // J. de Phys. 1986. V. 47. C 8. P. 89—92.
[26] Bianconi A., Di Cicco A. e. a. // Phys. Rev. B. 1987. V. 36. P. 6426.
[27] Павлычев А. А., Виноградов А. С., Кондратьева И. В. // Опт. и спектр. 1987. Т. 62. В. 1. С. 78—81.
[28] Павлычев А. А., Виноградов А. С., Кондратьева И. В. // ФТТ. 1986. Т. 28. № 9. С. 2881—2884.
[29] Павлычев А. А., Виноградов А. С., Потапов С. С. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 12. С. 3683—3690.
[30] Pavlychev A. A., Semenova E. V. // Proc. Int. Conf. on VU Radiation Phys. (VUV 10). Th19. Paris, 1992.
[31] Lytle F. W., Sayers D. E., Stern E. A. // Phys. Rev. B. 1975. V. 11. N 12. P. 4825—4835.
[32] EXARS Spectroscopy. Technique and Applications / Ed. by B. K. Teo and D. C. Joy. N. Y., 1981.
[33] Боровский И. Б., Ведринский Р. В., Крайзман В. Л., Саченко В. А. // УФН. 1986. Т. 149. № 2. С. 247.
[34] Lee P. A., Citrin P. H., Eisenberg P., Kincaid B. M. // Rev. Mod. Phys. 1981. V. 53. N 4. P. 769—803.
[35] Каули Дж. Физика дифракции. М., 1979.
[36] Teo B. K., Lee J. A. // JACS. 1979. V. 101. N 11. P. 2815—2832.
[37] Lee P. A., Beni G. // Phys. Rev. B. 1977. V. 15. N 6. P. 2862—2883.
[38] Берсукер И. Б. Электронное строение координационных соединений. Л., 1975.
[39] Павлычев А. А., Виноградов А. С. // Молекулярные и электронные процессы на межфазовых границах / Под ред. О. М. Артамонова. Ученые записки ЛГУ, Л., 1989. С. 131—150.
[40] Pavlychev A. A., Vinogradov A. S., Akimov V. N., Nekipelov S. V. // Physica Scripta. 1990. V. 41. N 1. P. 160—163.
[41] Pavlychev A. A., Vinogradov A. S. // Proc. Int. Conf. on VU Radiation Phys. (VUV 10). Mo106. Paris, 1992.
[42] Павлычев А. А., Виноградов А. С., Зимкина Т. М. // Опт. и спектр. 1982. Т. 52. В. 2. С. 231—236.
[43] Жаденов А. В., Акимов В. Н., Виноградов А. С. // Опт. и спектр. 1987. Т. 62. В. 2. С. 340.
[44] Некипелов С. В., Акимов В. Н., Виноградов А. С. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 12. С. 3647.
[45] Лукирский А. П. и др. // ФТТ. 1966. Т. 8. № 6. С. 1787—1790.
[46] Нефедов В. И., Фомичев В. А. // Журн. структур. химии. 1968. Т. 9. № 2. С. 279.
[47] Герцберг Г. Электронные спектры и строение многоатомных молекул. М., 1969.
[48] Каразия Р. И. // УФН. 1981. Т. 135. № 1. С. 79—115.
[49] Ruhl E., Heinsel C., Hitchcock A. P., Baumgartel // J. Chem. Phys. 1993.
[50] Stott J. P. e. a. // Phys. Rev. B. 1984. V. 30. N 4. P. 2163.
[51] Sette F., Stohr J., Hitchcock A. P. // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. P. 4906.
[52] Hitchcock A. P., Stohr J. // J. Chem. Phys. 1987. V. 87. P. 3253.
[53] Павлычев А. А., Виноградов А. С. // Опт. и спектр. 1987. Т. 62. В. 2. С. 329—332.
[54] Виноградов А. С., Акимов В. Н., Некипелов С. В., Павлычев А. А., Бороноев А. А., Жаденов А. В. // Опт. и спектр. 1992. Т. 72. В. 5. С. 1094—1101.
[55] Акимов В. Н., Виноградов А. С., Жаденов А. В. // Опт. и спектр. 1988. Т. 65. В. 2. С. 349—353.
[56] Демков Ю. Н., Островский В. Н. Метод потенциалов нулевого радиуса в атомной физике. Л., 1975.
[57] Павлычев А. А., Барри А. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 1. С. 127—132.
[58] Haensel R., Keitel G., Kosuch N., Nielsen U., Schreiber P. // J. de Phys. 1971. V. 32. N C4. P. 236.
[59] Акимов В. Н., Виноградов А. С. // Опт. и спектр. 1982. Т. 53. В. 1. С. 109—113.
[60] Акимов В. Н., Виноградов А. С., Зимкина Т. М. // Тр. ВК ВУФ. Л., 1978. С. 86—87.
[61] Pendry J. B. // Phys. Rev. Lett. 1980. V. 45. N 16. P. 1356.

[62] Pendry J. B. // J. Phys. C. 1981. V. 14. N 9. P. 1381.
[63] Лукирский А. П., Фомичев В. А. // Опт. и спектр. 1965. Т. 19. В. 6. С. 800—80
[64] Степанов А. П., Шулаков А. С., Брайко А. П., Фомичев В. А. // ФТТ. 1
Т. 29. С. 3217.
[65] Шулаков А. С. Автореф. докт. дис. Л., 1988.
[66] Степанов А. П. Автореф. канд. дис. Л., 1988.
[67] Herman F., Skillman S. Atomic structure calculations. New Jersey, 1963.
[68] Clementi E., Roetti C. // Atomic Data and Nuclear Data Tables. 1974. V. 14. N 3—4. P.
[69] Шулаков А. С., Зимкина Т. М., Брайко А. П., Радченко В. И., Фомичев В. А
ФТТ. 1983. Т. 25. С. 789—796.
[70] Lang J., Baer Y., Cox P. A. // J. Phys. F. 1981. V. 11. P. 121.
[71] Fano U. // Phys. Rev. 1961. V. 124. N 6. P. 1866—1878.
[72] Sovers O. J. // J. Phys. Chem. Sol. 1962. V. 28. P. 1073—1074.
[73] Fischer C. F. // Atomic Data. 1972. V. 4. N 4. P. 301—399.