

рога ионизации оказывается иной, чем в спектрах атомов III периода в соединениях типа SiF_4 и SF_6 [3] (где удается проследить связь этих резонансов с резонансом формы в спектре свободного атома), и обусловлена существованием резонанса на молекулярной системе.

Авторы выражают свою признательность Т. М. Зимкиной за обсуждение полученных результатов.

Литература

- [1] P. A. Lee, J. V. Pendry. Phys. Rev., B, 11, 2795, 1975.
- [2] P. В. Ведринский, В. Л. Крайзман. ЖЭТФ, 74, 1215, 1978.
- [3] А. А. Павлычев, А. С. Виноградов, Т. М. Зимкина. Опт. и спектр., 52, 231, 1982.
- [4] А. А. Павлычев, А. С. Виноградов, Д. Е. Оношко, С. А. Титов. ФТТ, 20, 3671, 1978.
- [5] А. С. Виноградов, Т. М. Зимкина. Опт. и спектр., 31, 574, 1974.
- [6] F. C. Brown, R. Z. Waschsch, A. Bianconi. Chem. Phys. Lett., 54, 425, 1978.
- [7] P. В. Ведринский, В. Л. Крайзман. Изв. АН СССР, сер. физ., 40, 248, 1976.

Поступило в Редакцию 19 декабря 1980 г.

УДК 539.184.1

РАСЧЕТ ЭНЕРГИЙ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛИНИЙ МОЛИБДЕНА В ПЕРЕХОДНОМ СОСТОЯНИИ ПО СЛЭТЕРУ

С. Г. Гагарин и И. Г. Фальков

Расчет энергетики процессов, вызываемых применением рентгеновского излучения и сопровождающихся изменением числа внутренних электронов в атомах, в частности рентгеновских переходов, проводится в настоящее время в основном тремя методами — Хартри—Фока—Дирака (ХФД) [1, 2], Хартри—Фока—Дирака—Слэтера (ХФДС) [3, 4] и Хартри—Фока—Паули (ХФП) [5], в которых используется одноэлектронное приближение. Наиболее удобность которого существенно возрастает при наличии библиотек самосогласованных потенциалов атомов всей периодической системы [6]. Одним из недостатков этого метода, основанного на концепции локального электронного обмена, является, как известно [7, 8], принципиальная неадекватность применения теоремы Купманса для оценки энергий переходов по одноэлектронным энергиям уровней в самосогласованном поле, поскольку данная теорема в приближении Хартри—Фока—Слэтера не выполняется. Вместе с тем, было замечено [7], что при использовании «предельной» величины параметра электронного обмена $C=1$ во многих случаях наблюдалась удовлетворительная корреляция между энергиями уровней и экспериментальными значениями потенциалов ионизации. Это эмпирическое правило получило широкое распространение в качестве приближенного эквивалента теоремы Купманса, а его применение для расчета энергий и химических сдвигов рентгеновских линий явилось поводом для критики самого метода ХФДС [2, 9].

Учитывая отмеченную выше вычислительную эффективность метода ХФДС, представлялось целесообразным провести исследование возможности количественного расчета энергий рентгеновских линий с применением принципа переноса чисел заполнения, что по существу эквивалентно разностному методу самосогласованного поля ($\Delta\text{ССП}$), когда энергия перехода определяется разностью полных энергий возбужденного и основного состояний, каждое из которых рассчитывается отдельно.

Так энергия K_{α_1} -линии в переходном состоянии (ПС) будет определяться разностью энергий $\varepsilon(2p_{3/2})$ и $\varepsilon(1s_{1/2})$ при ССП расчете атома с конфигурацией элект-

тронов ($1s_{1/2}^{1,5} 2p_{3/2}^2 p_{3/2}^{3,5} \dots$). С другой стороны, можно оценить эту энергию той же разностью, но по данным двух расчетов ПС в конфигурациях ($1s_{1/2}^{1,5} 2p_{3/2}^2 p_{3/2}^{3,5} \dots$) и ($1s_{1/2}^{1,5} 2p_{3/2}^2 p_{3/2}^4 \dots$). Назовем эти способы ПС/1 и ПС/2 соответственно. Поскольку в ПС/2 определяются по Слэтеру энергии связи электронов на разных оболочках, этот подход можно рассматривать как теоретический аналог оценки положения линий эмиссии по данным рентгеноэлектронной спектроскопии.

В качестве объекта исследования был выбран Мо, что обусловлено достаточно большим набором линий, а также наличием экспериментальных и теоретических данных [1, 10]. Расчеты проводились методом ХФДС по программе [6] с использованием поправки Лэттера для потенциала. Конфигурация валентных электронов принята согласно [10] $4d_{3/2}^4 4d_{5/2}^1 5s_{1/2}^1$. Использован параметр электронного обмена $C=0.70344$, полученный в [11] из условия равенства полной энергии атома в приближении Хартри—Фока и Хартри—Фока—Слэтера. Как показано в [12] на примере Pt, такой способ выбора значения C дал удовлетворительные результаты при расчете потенциалов ионизации валентных электронов с применением принципа ПС. Отметим однако, что в более строгом подходе параметр C следует выбирать из условия равенства полных энергий атома в приближении ХФД и ХФДС.

Расчеты в ПС/2 были повторены с учетом релятивистского выражения для обменного потенциала [13]

$$V_{\text{ex}}^{\text{R}} = V_{\text{ex}}^{\text{NR}} \left(1 - \frac{\lambda}{9} - \frac{7\lambda^2}{180} + 0(\lambda^3) \right),$$

где $V_{\text{ex}}^{\text{NR}}$ — нерелятивистский слэтеровский потенциал, параметр $\lambda = k^2 / (k^2 + \alpha^2)$, α — постоянная сверхтонкой структуры, $k = (6\pi^2\rho)^{1/3}$, ρ — локальная электронная плотность. Поскольку $\lambda > 0$, релятивистский потенциал несколько дестабилизируется по сравнению с $V_{\text{ex}}^{\text{NR}}$, причем существенный эффект его влияния заметен лишь для глубоко лежащих уровней (табл. 1).

Таблица 1

Сопоставление энергий (эВ) основных уровней Мо в переходном состоянии по Слэтеру при нерелятивистском (ϵ^{NR}) и релятивистском (ϵ^{R}) обменном потенциале

Уровень	ϵ^{NR}	ϵ^{R}	Уровень	ϵ^{NR}	ϵ^{R}
$1s_{1/2}$	20072.7	20053.2	$3p_{1/2}$	407.0	406.8
$2s_{1/2}$	2844.0	2841.5	$3p_{3/2}$	389.1	388.9
$2p_{1/2}$	2633.6	2631.8	$4s_{1/2}$	70.8	70.7
$2p_{3/2}$	2524.6	2523.0	$4p_{1/2}$	46.3	46.3
$3s_{1/2}$	491.3	490.9	$4p_{3/2}$	43.7	43.7

Из табл. 1 видно, что сдвиг энергии $1s$ уровня Мо составляет 19.5 эВ, что согласуется с данными [13] для Fe (2.5 эВ) и для Re (53 эВ). С учетом зарядов ядер этих атомов величину сдвига энергии $\Delta\epsilon_{1s}$ в диапазоне $26 \leq z \leq 75$ можно аппроксимировать выражением $\Delta\epsilon_{1s} = 1.03z - 24$.

Перейдем теперь к рассмотрению результатов расчета энергетических положений рентгеновских линий в Мо (табл. 2).

Как видно из сопоставления столбцов 3 и 4—6, оценка энергий переходов по Купмансу в случае ХФД [14] приводит к систематическому завышению, в сравнении с экспериментальными данными, в то время как в методе ХФДС с $C=1$ [15], как правило, имеет место занижение значений энергии. Переход к $C=0.70344$ (вариант А) занижает их в еще большей степени.

Таблица 2

Сопоставление экспериментальных и теоретических значений энергий рентгеновских переходов в Мо (КэВ)

Варианты: А — расчет основного состояния, В — ПС/1, В — ПС/2, Г — ПС/2 с релятивистским обменом

Линия	Орбитали участвующие в переходе	Эксперимент [1]	Расчетные данные						
			ХФД [14]	ХФДС [15]	настоящая работа (ХФДС, $C = 0.70341$)				
					оценка по Слэтеру				
оценка по Купмансу		А	Б	В	Г				
$K_{\alpha 1}$	$1s_{1/2} \ 2p_{3/2}$	17.497	17.554	17.444	17.332	17.548	17.548	17.530	
$K_{\alpha 2}$	$1s_{1/2} \ 2p_{1/2}$	17.374	17.447	17.336	17.225	17.439	17.439	17.421	
$K_{\beta 1}$	$1s_{1/2} \ 3p_{3/2}$	19.608	19.704	19.574	19.428	19.684	19.684	19.664	
$K_{\beta 3}$	$1s_{1/2} \ 3p_{1/2}$	19.590	19.685	19.555	19.411	19.666	19.665	19.646	
$K_{\beta 2}$	$1s_{1/2} \ 4p_{3/2}$	19.965	20.073	19.923	19.765	20.029	20.029	20.010	
$K_{\beta 4}$	$1s_{1/2} \ 4p_{1/2}$		20.070	19.920	19.762	20.026	20.026	20.007	
$H_{\beta 3}$	$2s_{1/2} \ 3p_{3/2}$	2.473	2.500	2.455	2.425	2.455	2.455	2.453	
$H_{\beta 4}$	$2s_{1/2} \ 3p_{1/2}$	2.456	2.482	2.438	2.407	2.437	2.437	2.435	
$H_{\gamma 3}$	$2s_{1/2} \ 4p_{3/2}$	2.831	2.869	2.804	2.761	2.800	2.800	2.798	
$H_{\gamma 2}$	$2s_{1/2} \ 4p_{1/2}$		2.867	2.801	2.759	2.798	2.798	2.795	
H_{η}	$2p_{1/2} \ 3s_{1/2}$	2.120	2.145	2.135	2.101	2.142	2.142	2.141	
H_{ϵ}	$2p_{3/2} \ 3s_{1/2}$	2.016	2.037	2.027	1.994	2.033	2.033	2.032	
Среднеквадратичные отклонения от эксперимента, эВ			58	30	126	52	52	40	

Расчеты в ПС/1 (вариант В) существенно улучшают оценки энергий, в сравнении с расчетом основного состояния с тем же значением параметра обмена (вариант А). Однако в этом случае энергии переходов, как правило, завышены (ср. столбцы 3 и 7).

При переходе к оценке по ПС/2 (вариант В) значения энергий всех рассмотренных линий практически не меняются в сравнении с ПС/1 (вариант В). Это указывает на возможность расчета энергий рентгеновских переходов по данным отдельных расчетов энергии связи остовных электронов, проводимых на основе принципа переходного состояния. Отметим, что расчеты по ПС/2 могут использоваться также для интерпретации данных, получаемых методом рентгеноэлектронной спектроскопии.

При учете релятивистского выражения для электронного обмена (вариант Г), описание экспериментальных данных несколько улучшается, в основном за счет лучшего описания параметров К-линий, что обусловлено более точным расчетом энергии уровня $1s_{1/2}$.

Резюмируя полученные результаты, можно заключить, что введенный Слэтером принцип переходного состояния может применяться для расчета энергий рентгеновских переходов в рамках метода ХФДС.¹ В случае молибдена, погрешность описания L-линий составляет 2%, а К-линий 0.2%. Для расчета последних при $Z > 40$ необходимо учитывать релятивистские поправки к обменной части потенциала.

¹ Возможность применения принципа ПС для нерелятивистских оценок энергий методом ХФС, на примере расчета энергий спутанных линий, показана в [16, 17].

Литература

- [1] M. A. Coulhard. J. Phys., 7A, 440, 1974.
[2] И. И. Тупицын, В. Ф. Братцев. ТЭХ, 15, 216, 1979.
[3] В. К. Никулин, И. М. Банд, М. Б. Тржасковская. ТЭХ, 14, 661, 1978.
[4] Г. Шорнак, Д. Леман, Г. Музиоль, Г. Мюллер. Опт. спектр., 47, 430, 1979.
[5] С. А. Кучас, А. В. Каросене, Р. И. Каразия. Лит. физ. сб., 18, 593, 1978.
[6] И. М. Банд, М. Б. Тржасковская, В. И. Фомичев. Препринт ЛИЯФ, № 299, Л., 1976.
[7] Дж. Слэтер. Методы самосогласованного поля для молекул и твердых тел. «Мир», М., 1978.
[8] M. S. Gorinathan. J. Phys., 12C, 521, 1979.
[9] С. А. Кучас, А. В. Каросене, Р. И. Каразия. Сб. Всесоюз. совещ. «50 лет отечественного рентгеновского приборостроения», тезисы докладов, стр. 91. Л., 1978.
[10] О. И. Сумбаев. ЖЭТФ, 57, 1716, 1969.
[11] K. Schwarz. Theor. Chim. Acta, 34, 225, 1974.
[12] С. Г. Гагарин. ТЭХ, 15, 691, 1979.
[13] D. E. Ellis. J. Phys., B10, 1, 1977.
[14] J. P. Desclaux. Atom data and Nucl. Data Tabl., 12, 311, 1973.
[15] И. М. Банд, М. Б. Тржасковская. Препринт ЛИЯФ, № 90, стр. 34, 1974.
[16] K. D. Sen, J. Phys., B11, L577, 1978.
[17] K. D. Sen. J. Chem. Phys., 71, 1035, 1979.

Поступило в Редакцию 21 января 1981 г.

УДК 535.317.1

АПОСТЕРИОРНАЯ ПРОСТРАНСТВЕННАЯ ФИЛЬТРАЦИЯ ИСКАЖЕННОГО АТМОСФЕРОЙ КОРТОКЭКСПОЗИЦИОННОГО ИЗОБРАЖЕНИЯ

П. А. Бакут, К. Н. Свиридов, В. Н. Сидельников,
и Н. Д. Устинов

Изображение объекта, наблюдаемого через турбулентную атмосферу, является существенно искаженным. Для коррекции пространственно-инвариантных искажений зарегистрированного изображения существуют различные методы фильтрации его пространственного спектра [1, 2]. Реализация этих методов предполагает знание оптической передаточной функции (ОПФ) $H(\omega)$ или импульсного отклика $h(s)$ системы, сформировавшей изображение. Априори, как правило, подобная информация отсутствует и возникает проблема апостериорного определения указанных величин по самому зарегистрированному изображению. Трудность ее решения при фильтрации короткоэкспозиционного изображения обусловлена тем, что мгновенная (короткоэкспозиционная) ОПФ системы «атмосфера—телескоп» не имеет универсальной аналитической зависимости, такой как средняя ОПФ при длинноэкспозиционной регистрации, а является случайной комплексной функцией, изменяющейся от одной регистрации изображения к другой.

В связи с этим задача формулируется следующим образом.

Имеется короткоэкспозиционное изображение $\tilde{f}(s)$ протяженного объекта

$$\tilde{f}(s) = \int f(s') h(s - s') ds', \quad (1)$$

где $f(s)$ — неизвестное истинное распределение интенсивности объекта со сложной конфигурацией, а $h(s)$ — случайная импульсная реакция системы «атмосфера—телескоп» с известной средней ОПФ. Известно, что в некоторой области, размеры которой меньше, чем размеры области, ограниченной контуром изображения объекта (т. е. объект разрешается системой), $h(s) \geq 0$, а в осталь-