

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КОНФИГУРАЦИЙ И АВТОИОНИЗАЦИЯ ВЫСОКОВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЙ ГЕЛИЯ

С. И. Никитин

Рассмотрены дваждывозбужденные состояния, в которых один электрон возбужден значительно сильнее другого. Получены формулы для амплитуд автоионизационного распада таких состояний с большим значением полного орбитального момента. Обсуждаются основные закономерности распада и влияние на этот распад перемешивания конфигураций.

### Введение

При рассмотрении различных многоэлектронных процессов в атомах и ионах, например автоионизационного распада дваждывозбужденных состояний, особенно важным становится учет взаимодействия электронов и построение приближенной волновой функции таких состояний. В работах [1-4] обсуждалась возможность решения этой задачи на основе использования высокой симметрии системы в отсутствие межэлектронного взаимодействия (группа  $O(4)$  для состояний каждого из электронов). Сравнение с численными расчетами по диагонализации взаимодействия электронов  $1/r_{12}$  в базе кулоновских функций [5] показало, что предложенные волновые функции хорошо описывают двухэлектронные состояния при  $n_1 \sim n_2$  ( $n_1, n_2$  — главные квантовые числа (номера слоев) электронов) и полном орбитальном моменте системы  $L \sim 1$ . Однако с ростом величины отношения  $n_1/n_2$  и значения полного момента  $L$  согласие заметно нарушается.

В работе [6] были рассмотрены как раз такие дваждывозбужденные состояния, когда  $n_1 \gg n_2$  и  $L \gg 1$ . В этом случае, строя волновую функцию в виде смеси конфигураций  $|n_1 l_1 n_2 l_2 L^{\pi}\rangle$  ( $l_1, l_2$  — моменты высоковозбужденного и слабовозбужденного электронов;  $\pi$  — четность состояния) с фиксированными значениями  $n_1$  и  $n_2$ , удалось показать, что в результате межэлектронного взаимодействия  $1/r_{12}$  сильно перемешиваются лишь конфигурации с одинаковым значением  $l_1$  орбитального момента высоковозбужденного электрона. Примесь остальных конфигураций оказывается существенно меньше. Проведенные численные расчеты для значений  $n_2 = 2, 3, 4$  [6] в большинстве случаев хорошо воспроизводят предполагаемое перемешивание конфигураций. Однако существуют случаи нарушения предложенной схемы взаимодействия конфигураций. Эти отклонения возникают для слабо взаимодействующих конфигураций в том случае, когда разность диагональных матричных элементов оказывается достаточно малой и по порядку величины равна взаимодействию этих конфигураций. Случай такого вырождения собственных сдвигов энергии конфигураций требует дополнительного рассмотрения.

Настоящая работа посвящена исследованию автоионизации таких состояний. Получены аналитические выражения для амплитуд прямого и обменного распада, анализируются основные закономерности распада конфигураций  $|n_1 l_1 n_2 l_2 L^{\pi}\rangle$  при  $n_1 \gg n_2$  и  $L \gg 1$  и обсуждается влияние перемешивания конфигураций на автоионизацию состояний.

Рассмотрим вероятность автоионизационного распада состояний в результате кулоновского взаимодействия электронов. Для этого необходимо исследовать амплитуды прямого  $A_g$  и обменного  $A_w$  распадов конфигураций  $|n_1 l_1 n_2 l_2 L^\pi\rangle$  в конечное состояние  $\Psi_p = |p l n_0 l_0 L^\pi\rangle$ . Здесь  $n_0, l_0$  — главное квантовое число и момент электрона, остающегося в связанном состоянии,  $p$  и  $l$  — импульс и момент улетающего электрона. Основной интерес, как и при изучении взаимодействия конфигураций, представляет исследование парциальных амплитуд распада  $A_g^{(k)}$  и  $A_w^{(a)}$  под действием мультиполей порядка  $k$  и  $a$ .

Проинтегрировав по угловым переменным, получим

$$A_g = \left\langle n_1 l_1 n_2 l_2 L^\pi \left| \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_1} \right| p l n_0 l_0 L^\pi \right\rangle =$$

$$= (-1)^L \sqrt{(2l_1+1)(2l_2+1)(2l+1)(2l_0+1)} \times$$

$$\times \sum_k (-1)^k \begin{pmatrix} l_1 & l & k \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_2 & l_0 & k \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_2 & l_1 & L \\ l & l_0 & k \end{pmatrix} A_g^{(k)}, \quad (1)$$

$$A_g^{(k)} = \left\langle n_1 l_1 n_2 l_2 \left| \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} - \frac{1}{r_1} \delta_{k0} \right| p l n_0 l_0 \right\rangle, \quad (2)$$

$$A_w = \left\langle n_1 l_1 n_2 l_2 L^\pi \left| \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_1} \right| n_0 l_0 l_0 L^\pi \right\rangle =$$

$$= (-1)^{l+l_0} \sqrt{(2l_1+1)(2l_2+1)(2l+1)(2l_0+1)} \times$$

$$\times \sum_a (-1)^a \begin{pmatrix} l_1 & l_0 & a \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_2 & l & a \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_2 & l_1 & L \\ l_0 & l & a \end{pmatrix} A_w^{(a)}, \quad (3)$$

$$A_w^{(a)} = \left\langle n_1 l_1 n_2 l_2 \left| \frac{r_{<}^a}{r_{>}^{a+1}} \right| n_0 l_0 l_0 \right\rangle. \quad (4)$$

Отметим здесь, что, так как  $l_1, l \gg l_2, l_0; l_2, l_0 \sim 1$ , то порядок мультиполей, определяющих прямой распад,  $k \sim 1$ , в то время как для обменного распада  $a \gg 1$ .

Рассмотрим амплитуду  $A_g^{(k)}$ . Выделим в ней одноэлектронную часть и представим эту амплитуду в следующем виде:

$$A_g^{(k)} = \langle n_1 l_1 | r^{-k-1} | p l \rangle \langle n_2 l_2 | r^k | n_0 l_0 \rangle + \Delta, \quad (5)$$

$$\Delta = \left\langle n_1 l_1 n_2 l_2 \left| \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} - \frac{r_{<}^k}{r_1^{k+1}} \right| p l n_0 l_0 \right\rangle. \quad (6)$$

Естественно ожидать, что при  $n_1, L \gg n_2, n_0$ , т. е. при  $n_1, l_1, l \gg n_2, n_0, l_2, l_0, k$

$$\Delta \ll \langle n_1 l_1 | r^{-k-1} | p l \rangle \langle n_2 l_2 | r^k | n_0 l_0 \rangle. \quad (7)$$

Однако следует помнить, что при  $l_2 = l_0 = 0$  распад определяется как раз величиной  $\Delta$

$$A_g = A_g^{(0)} = \left\langle n_1 l_1 n_2 0 \left| \frac{1}{r_{>}} - \frac{1}{r_1} \right| p l n_0 0 \right\rangle = \Delta (k=0). \quad (8)$$

Во всех остальных случаях

$$A_g^{(k)} \simeq \langle n_1 l_1 | r^{-k-1} | p l \rangle \langle n_2 l_2 | r^k | n_0 l_0 \rangle. \quad (9)$$

Таким образом, основной интерес представляет рассмотрение матричного элемента перехода  $\langle n_1 l_1 | r^{-k-1} | p l \rangle$  для высоковозбужденного электрона. Вычислим асимптотику парциальной амплитуды  $A_g^{(k)}$  при  $n_1, l_1, l \gg 1$ , при-

чем связанные состояния электронов будем описывать функциями, радиальная часть которых есть

$$F_{n_i l_i}(r) = \frac{(2\alpha_i)^{l_i+3/2}}{\sqrt{(2l_i+2)!}} r^{l_i} e^{-\alpha_i r}, \quad (10)$$

где  $\alpha_i = z/n_i$ , если  $i=0, 2$ , а для высоковозбужденного электрона  $\alpha_1 = (z-1)/n_1$ . Улетающий электрон будем описывать плоской волной. Тогда для матричного элемента перехода  $\langle n_1 l_1 | r^{-k-1} | p l \rangle$  и для  $\Delta$  при  $n_1 \sim l_1 \sim l \gg 1$  можно получить следующие асимптотические выражения:

$$\langle n_1 l_1 | r^{-k-1} | p l \rangle = \frac{\pi^{1/4}}{\Gamma\left(\frac{l-l_1+k+1}{2}\right)} \left(\frac{2}{p}\right)^{l_1-k+1} \alpha_1^{l_1+3/2} l_1^{\frac{l-l_1-k}{2}-\frac{3}{4}}, \quad (11)$$

$$\Delta = -(2k+1) \frac{2^{l_0+l_2+1/2}}{\pi^{1/4} (\alpha_0 + \alpha_2)^2} e^{-\frac{\epsilon-1}{\alpha_0}} \frac{(2\alpha_1)^{l_1+3/2} (2\alpha_2)^{l_2+3/2}}{\sqrt{(2l_0+2)! (2l_2+2)!}} \times \\ \times (2\alpha_0)^{-l_1-l_2-1/2} \left(\frac{\alpha_0 - \alpha_2}{\alpha_0 + \alpha_2}\right)^{l_1+1} l_1^{l_0+l_2+1/4}, \quad (12)$$

которые и будут определять асимптотику парциальной амплитуды прямого кулоновского распада.

Если вместо плоской волны для описания улетающего электрона использовать кулоновскую функцию сплошного спектра, то асимптотика для  $\langle n_1 l_1 | r^{-k-1} | p l \rangle$  и, следовательно, для  $A_g^{(k)}$  будет отличаться от выражения (11) лишь множителем  $e^{-\frac{(z-1)}{2p}}$ , который приведет к уменьшению или увеличению вероятности автоионизации за счет торможения или ускорения улетающего электрона полем иона, образовавшегося в результате распада. Отметим также, что выбор радиальной части волновой функции высоковозбужденного электрона в виде (10) является удовлетворительным в том отношении, что слагаемое  $e^{-\alpha_i r} r^{l_i}$  в кулоновской волновой функции  $R_{n_i l_i}(r_1)$  дискретного спектра дает основной вклад в ширину автоионизационного состояния. Однако при  $n_1 \sim l_1 \gg 1$  области значений  $r_1$ , дающие главный вклад в нормировку и в ширину, для функции  $R_{n_i l_i}(r_1)$  не совпадают. Поэтому при вычислении ширины с функцией  $F_{n_i l_i}(r_1)$  следует заменять ее нормировочную константу на константу нормировки функции  $R_{n_i l_i}(r_1)$ . Также следует отметить, что вычисление поправки  $\Delta$  с кулоновскими волновыми функциями дискретного спектра приводит, во-первых, к появлению дополнительного множителя, связанного с нормировкой функций  $R_{n_i l_i}(r)$ , и, во-вторых, величина  $\Delta$  определяется поведением волновой функции высоковозбужденного электрона при  $r_1 \rightarrow 0$  и волновой функции слабовозбужденного электрона при  $r_2 \rightarrow \infty$  ( $r_2^{n_i-1} e^{-\alpha_i r_2}$ ,  $i=0, 2$ ), поскольку поправка  $\Delta$  носит обменный характер и зависит в основном от перекрытия волновых функций слабо-возбужденного и высоковозбужденного электронов.

Рассмотрим теперь парциальную амплитуду  $A_w^{(a)}$  обменного кулоновского распада, определенную выражениями (3) и (4). При этом будем описывать связанные состояния электронов также с помощью функций  $F_{n_i l_i}(r)$ , а улетающий электрон — плоской волной, и используем для  $r_{<}^a / r_{>}^{a+1}$  следующее интегральное представление [7]:

$$\frac{r_{<}^a}{r_{>}^{a+1}} = \frac{2a+1}{\sqrt{r_1 r_2}} \int_0^\infty \frac{dy}{y} J_{a+1/2}(y r_1) J_{a+1/2}(y r_2). \quad (13)$$

Тогда

$$A_w^{(a)} = \left\langle n_1 l_1 n_2 l_2 \left| \frac{r_{<}^a}{r_{>}^{a+1}} \right| n_0 l_0 p l \right\rangle = (2a+1) \int_0^\infty \frac{dy}{y} \int_0^\infty dr_1 r_1^{3/2} F_{n_1 l_1}(r_1) \times \\ \times J_{a+1/2}(y r_1) F_{n_0 l_0}(r_1) \int_0^\infty dr_2 r_2^{3/2} F_{n_2 l_2}(r_2) J_{a+1/2}(y r_2) R_{p l}(r_2). \quad (14)$$

Заметим здесь, что волновая функция улетающего электрона  $R_{pl}(r_2)$  должна интегрироваться с функцией, которая при  $r_2 \rightarrow 0$  убывает как  $r_2^n$  ( $n \sim a \sim l_1 \gg 1$ ) и достаточно быстро убывает при  $r_2 \rightarrow \infty$  ( $e^{-\alpha_2 r_2}$ ,  $\alpha_2 \sim 1$ ). Максимум этой функции лежит при  $r_2 \sim l/\alpha_2 \gg 1$ . В этой области  $l(l+1)/r_2^2 \gg z/r_2$  и  $p^2 \gg z/r_2$ , так что улетающий электрон приближенно может быть описан плоской волной. При  $n_1, l_1, l, a \gg n_2, l_2, l_0$  для  $A_w^{(a)}$  можно получить следующее асимптотическое выражение:

$$A_w^{(a)} = (2a+1) \frac{\alpha_1^{l_1+3/2} \alpha_2^{l_2+3/2}}{\sqrt{(2l_0+2)! (2l_2+2)!}} 2^{l_0+l_2+3/2} \alpha_0^{a-l_1-l_2-3/2} \times \\ \times e^{-\frac{z-1}{\alpha_0}} l_0^{-3/4} \left(-\frac{d}{d\alpha_2}\right)^{l_2+1} \alpha_2^{-a} \left(\frac{\alpha_0 - \alpha_2}{\alpha_0 + \alpha_2}\right)^{\frac{l}{2}+1}. \quad (15)$$

Окончательное выражение (15) для  $A_w^{(a)}$  получается при вычислении интеграла по  $y$  в (14) по методу стационарной фазы. При этом в интеграле присутствуют два быстро изменяющихся множителя. Им соответствуют две стационарные точки:  $y_{st}^{(1)} = \sqrt{\alpha_2^2 + p^2}$ ,  $y_{st}^{(2)} = \alpha_0$ .

В силу сохранения полной энергии системы при автоионизационном распаде  $\alpha_2^2 + p^2 = \alpha_0^2$ , так как  $n_1 \gg 1$  и, следовательно,  $\alpha_1 \approx 0$ , и поэтому  $y_{st}^{(1)} = y_{st}^{(2)}$ . Таким образом, выполнение закона сохранения энергии оказы-

Таблица 1  
Распад в основное состояние

$ n_1 l_1 n_2 l_2 L^\pi\rangle$	$A_g$	$A_w$
$ 10.7; 3.2 L^0\rangle$	$5.0 \cdot 10^{-10}$	$-1.8 \cdot 10^{-13}$
$ 10.8; 3.1 L^0\rangle$	$2.9 \cdot 10^{-11}$	$6.9 \cdot 10^{-15}$
$ 10.9; 3.0 L^0\rangle$	$-2.0 \cdot 10^{-15}$	$1.1 \cdot 10^{-15}$
$ 10.9; 3.2 L^0\rangle$	$-6.8 \cdot 10^{-14}$	$-1.4 \cdot 10^{-15}$

вается существенным для величины обменной парциальной амплитуды  $A_w^{(a)}$  и, следовательно,  $A_w$ , в то время как при вычислении амплитуды прямого распада  $A_g$  в рамках сделанных предположений факт сохранения энергии не проявляется. Это можно объяснить, по-видимому, тем, что амплитуда обменного распада в данном случае, т. е. при  $n_1 \sim L \gg n_2$ , оказывается существенно более двухэлектронной, чем амплитуда прямого распада, имеющая одноэлектронную структуру (см. выражение (9)). Вычисление  $A_w^{(a)}$  с кулоновскими функциями дискретного спектра приводит к появлению дополнительного множителя в выражении (15), определяемого нормировкой этих состояний и, кроме того, оказывается, что величина этой амплитуды определяется поведением волновой функции  $R_{n_1 l_1}(r_1)$  высоковозбужденного электрона при  $r_1 \rightarrow 0$  и волновой функции  $R_{n_2 l_2}(r_1)$  конечного связанного состояния электрона при  $r_1 \rightarrow \infty$ , что, так же как и в случае вычисления поправки  $\Delta$  к амплитуде прямого распада, объясняется тем, что обменные величины в основном определяются перекрыванием волновых функций. Поведение волновой функции начального состояния слабовозбужденного электрона  $R_{n_2 l_2}(r_2)$  оказывается существенным при вычислении обменной амплитуды для всех состояний  $r_2$ .

Амплитуды распада  $A_g$  и  $A_w$  конфигураций  $|n_1 l_1 n_2 l_2 L^\pi\rangle$  были вычислены в кулоновском приближении, т. е. когда связанные состояния электронов описываются кулоновскими функциями дискретного спектра, а улетающий электрон (при вычислении амплитуды  $A_g$ ) — кулоновской функцией сплошного спектра, что приводит к изменениям в выражениях (14), (12) и (15), обсуждавшимся выше. В качестве примера в табл. 1 и 2 приведены результаты для амплитуд автоионизации в основное состояние и состояния с  $n_0=2$  в случае  $n_1=10$ ,  $n_2=3$ ,  $L=9$ .

Проведенные численные расчеты позволяют сделать некоторые выводы об основных закономерностях автоионизации конфигураций.

1. Вероятность обменного распада пренебрежимо мала по сравнению с вероятностью прямого распада; исключение составляет автоионизация конфигураций  $|n_1 L n_2 0 L^\pi\rangle$  в конечное состояние  $|p L n_0 0 L^\pi\rangle$  (см. выражение (8)).

Таблица 2  
Распад в состоянии с  $n_0 = 2$

$ n_1 l_1 n_2 l_2 L^\pi\rangle$	$l_0 = 0$		$l_0 = 1$		$l_0 = 1$	
	$l = 9$	$l = 8$	$l = 8$	$l = 10$	$l = 10$	$l = 10$
	$A_g$	$A_w$	$A_g$	$A_w$	$A_g$	$A_w$
$ 10.7; 3.2 L^0\rangle$	$-1.1 \cdot 10^{-6}$	$-5.5 \cdot 10^{-10}$	$1.4 \cdot 10^{-6}$	$4.8 \cdot 10^{-10}$	$-5.5 \cdot 10^{-7}$	$-3.0 \cdot 10^{-10}$
$ 10.8; 3.1 L^0\rangle$	$8.0 \cdot 10^{-8}$	$6.7 \cdot 10^{-11}$	$-3.2 \cdot 10^{-9}$	$-6.2 \cdot 10^{-11}$	$6.2 \cdot 10^{-8}$	$3.4 \cdot 10^{-11}$
$ 10.9; 3.0 L^0\rangle$	$8.2 \cdot 10^{-13}$	$-3.7 \cdot 10^{-12}$	$8.2 \cdot 10^{-11}$	$3.8 \cdot 10^{-12}$	$-1.6 \cdot 10^{-9}$	$-1.7 \cdot 10^{-12}$
$ 10.9; 3.2 L^0\rangle$	$9.8 \cdot 10^{-10}$	$1.8 \cdot 10^{-12}$	$-2.9 \cdot 10^{-10}$	$-2.1 \cdot 10^{-12}$	$3.6 \cdot 10^{-9}$	$8.1 \cdot 10^{-13}$

2. Вероятность прямого распада быстро убывает с ростом величины  $l_1$  момента высоковозбужденного электрона, что объясняется уменьшением области взаимодействия со слабовозбужденным электроном.

3. Распад данной конфигурации  $|n_1 l_1 n_2 l_2 L^\pi\rangle$  в состояние  $\Psi_p = |p l n_0 l_0 L^\pi\rangle$  с фиксированным значением  $n_0$  может происходить, вообще говоря, по различным каналам, отличающимся величиной изменения моментов слабовозбужденного и высоковозбужденного электронов; результаты численных расчетов показывают, что распад идет в основном по каналам, удовлетворяющим условию  $l_1 - l = l_0 - l_2$  и, как правило,  $l_1 - l = -l_0 - l_2 = -1$ .

4. Вероятность автоионизации очень быстро убывает с уменьшением  $n_0$ , как это видно из выражения (11), так как уменьшение  $n_0$  приводит к увеличению импульса  $p$  улетающего электрона.

Рассмотрим основные изменения в автоионизационном распаде, к которым приводит учет перемешивания конфигураций. Состояния, образованные сильно взаимодействующими конфигурациями, как известно [6], характеризуются одним и тем же значением  $l_1$  момента высоковозбужденного электрона и, следовательно, будут иметь одинаковые по порядку величины амплитуды автоионизационного распада. Относительно влияния слабого перемешивания конфигураций с различными значениями  $l_1$  следует заметить, что, поскольку амплитуда автоионизационного распада  $A_g$  очень быстро убывает с ростом  $l_1$ , то даже слабая примесь конфигураций с наименьшими значениями  $l_1$  (при заданных  $n_1, L, n_2$ ) к состояниям с минимальной автоионизационной шириной может существенно изменить эту ширину. Поэтому для правильного учета слабых примесей конфигураций при исследовании распада наиболее долгоживущих состояний требуется более точное рассмотрение волновой функции системы, чем это сделано в работе [6].

Следует также отметить, что в проведенном анализе автоионизационного распада не учитывалось взаимодействие конфигураций в конечном состоянии. Учет этого взаимодействия может оказаться существенным в распределении вероятности распада по каналам с различными значениями моментов  $l$  и  $l_0$ .

Автор благодарен Ю. Н. Демкову и В. Н. Островскому за полезные обсуждения.

#### Литература

- [1] L. C. Biedenharn. J. Math. Phys., 2, 433, 1961.
- [2] C. Wulfman. Chem. Phys. Lett., 23, 370, 1973.
- [3] D. R. Herrick, O. Sinanoglu. Phys. Rev. A, 11, 97, 1975.
- [4] D. R. Herrick, O. Sinanoglu. J. Chem. Phys., 62, 886, 1975.
- [5] С. И. Никитин, В. Н. Островский. Тр. семинара по автоионизационным явлениям в атомах, МГУ, 1975.
- [6] С. И. Никитин. Тр. семинара по автоионизационным явлениям в атомах, МГУ, 1975.
- [7] И. С. Градштейн, И. М. Рыжик. Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений, «Наука», М., 1971.

Поступило в Редакцию 20 мая 1976 г.