

## ОТРИЦАТЕЛЬНЫЕ ИОНЫ БЛАГОРОДНЫХ ГАЗОВ

А.В.Глушкова

Институт радиотехники и электроники АН РАН  
141120, Фрязино, Московская обл.

Поступила в редакцию 10 сентября 1991 г.

На основе численных расчетов в рамках метода модельного потенциала и релятивистской теории возмущений с модельным нулевым приближением предсказано существование стабильных отрицательных ионов атомов благородных газов:  $Kr^{*-}$ ,  $Xe^{*-}$ .

До настоящего времени считалось <sup>1</sup>, что атомы благородных газов не образуют устойчивых отрицательных ионов. Исключение составляет лишь атом He, имеющий отрицательный ион  $He^{-}1s2s2p^4P$  (см. <sup>2-4</sup>). Это долгоживущее ( $\gg 10^{-5}c$ ) состояние образуется при присоединении электрона к атому He  $1s2s^3S$ , находящемуся в метастабильном состоянии. Экспериментально измеренная величина энергии сродства к электрону в  $He^3S$  равна  $77,5 \pm 1$  мэВ. Выполненный в <sup>3</sup> расчет дает прекрасно согласующееся с ней значение.

В настоящей работе проведен расчет, показывающий, что не только атом  $He^3S$ , но и более тяжелые атомы благородных газов  $Kr^*4p^5s^3P$  и  $Xe^*5p^56s^3P$ , находящиеся в нижнем возбужденном состоянии, образуют устойчивые отрицательные ионы с конфигурацией  $np^5(n+1)s(n+1)p$ . Надо полагать, что образование устойчивых отрицательных ионов с конфигурацией  $np^5(n+1)s(n+1)p$  происходит благодаря сильному поляризационному потенциалу, действующему между электроном и атомом, что, в свою очередь, связано с большой величиной дипольной поляризуемости атомов  $\alpha(Kr^*^3P) = 341$  а.е. и  $\alpha(Xe^*^3P) = 426$  а.е. <sup>1</sup>. Для энергии связи электрона в ионах  $Kr^{*-}$  и  $Xe^{*-}$  получены значения  $EA(Kr^{*-}) = 0,12$  эВ;  $EA(Xe^{*-}) = 0,16$  эВ. Для расчета использовался метод поляризационного потенциала и релятивистская теория возмущений с модельным нулевым приближением, ранее с успехом использовавшиеся в прецизионных расчетах различных атомов, многозарядных ионов и отрицательных ионов (см. <sup>6-13</sup>). Аппробация метода на примере расчета энергии связи электрона в отрицательном ионе  $Na^{-}$  подтвердила его вполне приемлемую точность <sup>14</sup>.

Для определения стабильности искомых отрицательных ионов и нахождения энергии сродства электрона к атому требуется расчет энергии основного состояния ионов  $Kr^{*-}$ ,  $Xe^{*-}$ , а также знание энергий нейтральных атомов в первом возбужденном состоянии. Для корректного расчета  $Kr^{*-}$ ,  $Xe^{*-}$  необходим аккуратный учет межэлектронных корреляций, учитываемых в рамках релятивистской теории возмущений с модельным нулевым приближением как эффекты высших порядков, начиная со второго, теории возмущений. Энергетическая матрица, как обычно, рассчитывается в схеме  $j-j$ -связи угловых моментов, переход к промежуточной схеме связи осуществляется диагонализацией секулярной матрицы. Интересующие нас состояния отрицательных ионов и соответствующих нейтральных возбужденных атомов можно рассматривать как трехчастичные и двухчастичные состояния (состояния с двумя электронами и одной вакансией и одним электроном и одной вакансией над остовом (и в остоле) заполненных электронных оболочек с конфигурацией атомов благородных газов в основном состоянии:  $Kr 4p^6^1S$ ,  $Xe 5p^6^1S$ ). Энергия

$$E(n_1 l_1 j_1, n_2 l_2 j_2, n_3 l_3 j_3) = \sum_{i=1}^3 \epsilon^{(0)}(n_i l_i j_i) + \Delta E^{(1)} + \Delta E^{(2)} + \dots,$$

$$E(n_1 l_1 j_1, n_2 l_2 j_2) = \sum_{i=1}^2 \epsilon^{(0)}(n_i l_i j_i) + \Delta E^{(1)} + \Delta E^{(2)} + \dots$$

Здесь  $\epsilon^{(0)}$  - одночастичные энергии электрона над остовом (вакансии в остове), определяемые первым потенциалом ионизации атомов соответственно Rb, Cs и энергиями переходов электрона над остовом Rb, Cs (первым потенциалом ионизации атомов благородных газов Kr( $1S$ ), Xe( $1S$ ); см. 1.16);  $\Delta E^{(i)}$  - поправка  $i$ -ого порядка теории возмущений. Одночастичные энергии  $\sum \epsilon^{(0)}(n_i l_i j_i)$  дают вклад только в диагональные элементы. Эмпирическая информация, включенная в нулевое приближение (см. ниже), содержит значительную часть корреляционных и релятивистских эффектов. Одночастичные волновые функции нулевого приближения определялись решением уравнения Дирака, у которого в качестве собственного значения стоит экспериментальная энергия электрона  $\epsilon_{эл}^{(0)}$  (вакансии  $\epsilon_{вак}^{(0)}$ ). Модельный потенциал, описывающий взаимодействие внешнего электрона (вакансии) с остовом брался в виде <sup>17</sup>:

$$V_M(r) = -\frac{1}{r} + \frac{A}{r} e^{-2kr},$$

где  $A, k$  - подгоночные параметры потенциала (для атома Rb:  $A = 1,640$ ,  $k = 0,358$ ; для атома Cs:  $A = 1,672$ ,  $k = 0,333$ ). Оператор возмущения:

$$H_p = \sum_{i>j} r_{ij}^{-1} - \sum_i V_M(r_i).$$

Первый порядок теории возмущений (поправка  $\Delta E^{(1)}$ ) определяется матричным элементом оператора  $r_{ij}^{-1}$  только от волновых функций внешних частиц. Двухчастичные релятивистские взаимодействия внешних частиц не учитываются, поскольку они вносят малую поправку. В первом порядке теории возмущений отсутствует матричный элемент от компенсирующей части возмущения -  $V_M$  в  $H_p$ . Но, во втором порядке теории возмущений матричные элементы -  $V_M$  появляются; однако, как показал Толмачев <sup>8</sup> (см. также <sup>6,7</sup>), их вклад существенно компенсируется вкладом так называемых диаграмм с хартри-фоковскими вставками. Наиболее важный вклад за счет эффектов поляризации остова и взаимного экранирования (антиэкранирования) внешних

частиц дают двухчастичные диаграммы второго порядка ( $P_1 = \begin{array}{c} \text{---} \\ | \quad | \\ \text{---} \end{array}$  - прямая поляризационная диаграмма,  $P_2 = \begin{array}{c} \text{---} \\ | \quad / \\ \text{---} \end{array}$  - обратная поляризационная диаграмма;  $S_1 = \begin{array}{c} \text{---} \\ | \quad | \\ \text{---} \\ | \quad | \\ \text{---} \end{array}$  - прямая лестничная диаграмма). Они, как правило,

учитываются расширением секулярной матрицы, т.е. наложением дополнительных состояний двух типов: а) состояния с возбуждением частиц из остова (диаграммы  $P_1, P_2$ ); б) состояния, соответствующие возбуждению одной из внешних частиц (остов "заморожен"; диаграммы типа  $S_1$ ). Эффективные способы учета состояний обоих типов без увеличения размеров секулярной

матрицы предложены и детально описаны в <sup>13,15</sup> и заключаются в добавлении к оператору кулоновского межэлектронного взаимодействия  $\frac{e^{i\omega r_{12}}}{r_{12}}$  ( $e^{i\omega r_{12}}$  - множитель учитывает запаздывание) дополнительного поляризационного потенциала, описывающего взаимодействие внешних частиц через поляризуемый остов (тип состояний а)). Корректный поляризационный потенциал (двухчастичный) предложен в <sup>15</sup> (см. также <sup>14,18</sup>). Для учета эффектов экранирования внешних частиц друг другом (тип состояний б)) в нулевое приближение теории возмущений вводился специальный экранировочный потенциал, предложенный в <sup>15</sup>, который затем естественно вычитался в операторе возмущения. Такая методика учета поляризационных и экранировочных эффектов, как показали многочисленные расчеты, приводит к вполне точным результатам в смысле полноты учета искомым эффектов. Наиболее трудный момент при расчете матрицы энергий - вычисление угловых частей матричных элементов, которые возникают при интегрировании по угловым и суммировании по спиновым переменным. Для этих целей использовался известный метод Фано и алгоритм Берка. Отметим также, что матричные элементы оператора возмущения в случае трехчастичных состояний строились на волновых функциях этих состояний и выражаются через матричные элементы, рассчитанные между двухчастичными состояниями (их подробное описание дано в <sup>13</sup>).

Проведенный в настоящей работе расчет энергии связи электрона в отрицательных ионах благородных газов дал следующие значения:  $EA(\text{Kr}^* 3P) = 0,12$  эВ;  $EA(\text{Xe}^* 3P) = 0,16$  эВ. Тем самым, в отличие от общепринятого мнения, данный расчет предсказывает существование стабильных отрицательных ионов благородных газов:  $\text{Kr}^{*-}$  и  $\text{Xe}^{*-}$ . Многочисленный опыт применения метода релятивистской теории возмущений с модельным нулевым приближением показал, что, как правило, погрешность в расчетах энергетических спектров атомов и многозарядных и отрицательных ионов не превышает 1 - 2 тыс.  $\text{см}^{-1}$  (за исключением некоторых особых случаев). При расчете двух- и трехчастичных систем за счет ее компенсации в разности энергий этих состояний, полученное значение энергии связи будет, по всей видимости, превышать возможную погрешность вычисления.

В заключение автор приносит глубокую благодарность Ивановой Е.П., Гогаве А.Л. за возможность использования атомных программ, Иванову В.К. и Флаумбауму В.В. за присылку препринтов, а также Филатову В.В. за проведение значительной части вычислений.

1. А.А.Радциг, Б.М.Смирнов, Параметры атомов и атомных ионов. Справочник. М.: Энергоатомиздат, 1986.
2. J.R.Peterson, Y.K.Bas, J.Coggiolam and D.L.Huestis, XIX ICPEAC Abstracts of Contributed papers. (XIV ICPEAC, Palo Alto, 1985), p.49.
3. A.V.Bunge and C.F.Bunge, Phys. Rev. A, 30, 2179 (1984).
4. Г.Ф.Грибакин, В.К.Иванов, М.Ю.Кучиев, Л.В.Чернышева, Препринт ФТИ им. А.Ф.Иодфе N1096. Ленинград, 1987.
5. V.A.Dzuba, V.V.Flaumbaum, P.G.Silvestrov and O.P.Sushkov, Preprint 86-116 ИЯФ СО АН СССР, Новосибирск, 1986.
6. Л.Н.Иванов, Автореф. дис. докт., физ-мат-наук, М.: 1985.
7. Л.Н.Иванов, В.В.Толмачев, Изв. вузов, Физ. 12, 84. (1969).
8. V.V.Tolmachev, Adv. Chem. Phys. 14, 421 (1969).
9. L.N.Ivanov and V.S.Letochov, Com. of Mod. Phys. D. 12, 169. (1985).
10. Е.П.Иванова, Автоионизационные явления в атомах. М.: МГУ, 1981.

11. G.I.Bekov, L.N.Vidolova-Angelova, L.N.Ivanov, et al. *Opt. Commun.* **35**, 243, (1984).
12. А.В.Глушков, Л.Н.Иванов, Е.П.Иванова, Автоионизационные явления в атомах. М.: МГУ, 1986.
13. А.Л.Гогва, Е.П.Иванова, Спектроскопия автоионизационных состояний атомов и ионов. М.: Наука, 1988.
14. А.В.Глушков, Изв. вузов. Физ 1, 3, (1990); 9, 41. (1990).
15. E.P.Ivanova, L.N.Ivanov, A.E.Kramida and A.V.Glushkov, *Phys. Scr.* **32**, 513 (1985).
16. N.Lingren and I.Nielsen, *At. Data. Nucl. Data. Tabl.* **19**, 533 (1977).
17. A.Hibert, *Adv. At. Mol. Phys.* **18**, 409 (1982).
18. E.P.Ivanova, A.V.Glushkov, *J. Quant. Spectr. Rad. Transfer.* **36**, 127 (1986).