

## ВОЗМУЩЕНИЕ АТОМНЫХ УРОВНЕЙ ЭНЕРГИИ ПОВЕРХНОСТЬЮ МЕТАЛЛА

М. И. Чибисов\*, А. В. Ройтман

Российский научный центр «Курчатовский институт», Институт ядерного синтеза  
123182, Москва, Россия

Поступила в редакцию 8 декабря 1998 г.

Исследуются сдвиги энергий одноэлектронных атомных частиц  $H$ ,  $He^+$ ,  $Li^{++}$ ..., взаимодействующих с поверхностью металла. В приближении мнимого заряда изображения найден оператор возмущения уровней. С помощью численного решения уравнения Шредингера рассчитаны уровни энергий частиц  $H(1s)$ ,  $H^*(n=2)$  и  $C^{5+}(n)$  как функции расстояния между атомом и поверхностью. Исследована асимптотика поведения уровней на больших расстояниях от поверхности. Обнаружен и подробно исследован линейный эффект Штарка для возбужденных состояний, упоминавшийся ранее А. В. Чапликом.

PACS: 31.15.Md, 31.50.+w, 31.70.-f

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Термоядерные исследования существенно активизировали изучение столкновений медленных ( $v < 10^8$  см/с) многозарядных ионов с поверхностью металла. В работах [1–20] было найдено, что медленные многозарядные ионы с заметной вероятностью нейтрализуются до столкновения с поверхностью (над поверхностью), причем в результате такой нейтрализации образуются полые атомы («hollow atoms») с незаполненными внутренними оболочками и заполненными высоковозбужденными орбитами. В работах [21–24] было экспериментально исследовано обратное явление — разрушение высоковозбужденных атомных ридбергов вблизи металлической поверхности, причем ридберги создавались лазерным излучением. Для описания этих явлений необходимо знать сдвиги атомных уровней энергии, вызванные присутствием металла, так как скорости обмена электронами между атомом и металлом существенно зависят от этих сдвигов [17].

В данной работе вычисляются сдвиги уровней одноэлектронных (водородоподобных) ионов  $H$ ,  $He^+$ ,  $Li^{++}$ , ...,  $A^{(Z-1)+}$  в приближении мнимого заряда изображения. Проблемой является определение оператора возмущения, ответственного за сдвиги атомных уровней. В работах [8, 14–17] рассматривалась задача об уровнях атома водорода вблизи металла, но проблема корректного определения оператора возмущения осталась открытой. Для определения этого оператора в следующем разделе детально анализируется применение метода изображения для расчетов атомных уровней энергии. Такой анализ оказался необходимым, поскольку в классической электростатике [25–28] трудно найти систему аналогичную атому, когда масса одной частицы — электрона — почти в 2000 раз меньше массы другой частицы — ядра.

\*E-mail: chib@qq.nfi.kiae.su

Для больших расстояний между атомом и поверхностью металла исследовалась асимптотика смещения уровней. Было найдено, что в возбужденном водородоподобном ионе, имеющем постоянный дипольный момент, существует линейный эффект Штарка (упоминавшийся ранее А. В. Чапликом [17]), подобный эффекту в однородном электрическом поле или при взаимодействии с ионом. Эффект оказывается ненулевым и для случая взаимодействия с металлом нейтрального атома водорода, несмотря на то что атом испытывает возмущение в этом случае под действием своего нейтрального изображения. Для корректного обоснования этого эффекта также необходимо использовать правильный оператор возмущения атома.

## 2. ОПЕРАТОР ВОЗМУЩЕНИЯ АТОМНЫХ УРОВНЕЙ

Смещение атомных уровней определяется возмущением, действующим со стороны металла только на атомный электрон, в случае пренебрежения изотопическими эффектами  $\sim (m/M) \ll 1$ ,  $m, M$  — массы соответственно электрона и ядра. Потенциальные энергии взаимодействия с металлом электрона и ядра поэтому следует вычислять отдельно и для расчета атомных уровней использовать только электронную энергию. Полная энергия атома равна при этом сумме энергий электрона и ядра. Потенциальная энергия классической точечной частицы равна работе, затрачиваемой на ее перемещение в вакууме из бесконечности до некоторого конечного расстояния от поверхности. Потенциальная энергия одной изолированной частицы (ядра или электрона), находящейся около поверхности металла, хорошо известна [25–28]. Проблемой является нахождение потенциальной энергии электрона в присутствии ядра, также как и потенциальная энергия ядра в присутствии электрона. Очевидно, что потенциальная энергия каждой из частиц весьма существенно зависит от присутствия другой частицы из-за бесконечно большой поляризуемости металла.

Потенциальная энергия системы заряженных частиц зависит от взаимного расположения частиц и поверхности металла и не зависит от того пути, по которому эти частицы приближаются к металлу из вакуума. Наиболее наглядным способом вычисления потенциальной энергии является приближение к поверхности металла атома как целого, когда радиус-вектор электрона относительно ядра,  $\mathbf{r}$ , сохраняется постоянным, причем и электрон, и ядро движутся перпендикулярно к поверхности.

Для двух реальных частиц, электрона  $e$  и ядра  $Z$ , в соответствии с приближением мнимого заряда изображения [25–28] вводятся их изображения  $\tilde{e}$  и  $\tilde{Z}$ , и вместо системы атом + металл получается система четырех частиц:  $e, \tilde{e}, Z, \tilde{Z}$ . Потенциальная энергия взаимодействия реального электрона с изображением ядра,  $V_{e\tilde{Z}}$ , равна следующей работе:

$$V_{e\tilde{Z}} = - \int_{S_e}^{\infty} \mathbf{F}_{e\tilde{Z}} dS_e = - \int_{S_e}^{\infty} F_{e\tilde{Z}} \cos \theta dS_e, \quad (1)$$

$$\cos \theta = \frac{2S_e - z}{|2\mathbf{R} + \mathbf{r}|}, \quad F_{e\tilde{Z}} = \frac{e^2 \tilde{Z}}{|2\mathbf{R} + \mathbf{r}|^2},$$

где  $S_e$  — расстояние электрона до поверхности, причем вектор  $\mathbf{S}_e$  перпендикулярен поверхности и направлен к электрону;  $F_{e\tilde{Z}}$  — абсолютная величина силы отталкивания

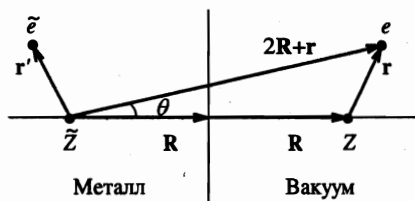


Рис. 1. Координаты электрона  $e$ , ядра  $Z$  и их изображений для водородоподобного иона вблизи металла

между электроном и изображением ядра,  $\theta$  — угол между направлением действия силы и направлением смещения электрона  $dS_e$  вдоль  $S_e$ , т. е. угол между векторами  $2R+r$  и  $S_e$ ;  $z$  — компонента вектора  $r$  вдоль перпендикуляра к поверхности, который выбран в качестве оси  $z$ , см. рис. 1. В соответствии с приближением мнимого заряда изображения [25–28] сила  $F_{e\tilde{Z}}$  совпадает с кулоновской силой отталкивания двух зарядов  $e$  и  $\tilde{Z}$ .

Интеграл (1) можно преобразовать к виду

$$V_{e\tilde{Z}} = -\frac{e^2\tilde{Z}}{4} \int_{S_e}^{\infty} \frac{d[(2S'_e - z)^2]}{[(2S'_e - z)^2 + h^2]^{3/2}};$$

после чего он вычисляется элементарно; здесь  $h$  — перпендикулярная вектору  $R$  компонента вектора  $r$ . Как  $h$ , так и  $z$  не зависят от переменной интегрирования  $S'_e$ . Отметим, что если вектор  $r$  не постоянен при поднесении атома к поверхности, то это преобразование неверно. Другая энергия — энергия взаимодействия реального ядра с изображением электрона,  $V_{Z\tilde{e}}$ , — записывается аналогично и после элементарного интегрирования получаем обе эти энергии

$$V_{e\tilde{Z}} = \frac{Ze^2}{2|2R+r|}, \quad V_{Z\tilde{e}} = \frac{Ze^2}{2|2R-r'|}. \tag{2}$$

Вообще говоря, для каждого нового значения вектора  $r$  мы должны проводить интегрирование в (1) заново. Поскольку изложенная выше схема расчета не зависит от конкретного значения  $r$ , то формулы (2) и последующие формулы (3)–(6) справедливы для любого значения  $r$ .

Прибавляя к (2) энергии взаимодействия электрона и ядра со своими изображениями

$$V_{e\tilde{e}} = -\frac{e^2}{2|2R+r-r'|}, \quad V_{Z\tilde{Z}} = -\frac{Z^2e^2}{4R}, \tag{3}$$

которые вычисляются аналогично, получаем полные энергии взаимодействия с металлом электрона,  $V_{el}(r, R)$ , и ядра,  $V_{nuc}(r, R)$ :

$$V_{el} \equiv V_{e\tilde{e}} + V_{e\tilde{Z}} = -\frac{e^2}{2|2R+r-r'|} + \frac{Ze^2}{2|2R+r|}, \tag{4}$$

$$V_{nuc} \equiv V_{Z\tilde{Z}} + V_{Z\tilde{e}} = -\frac{Z^2e^2}{4R} + \frac{Ze^2}{2|2R-r'|}. \tag{5}$$

Каждый член в формулах (4), (5) в два раза меньше, чем тот же член для случая взаимодействия двух реальных атомных частиц, так как при вычислении работы, затрачиваемой на перемещение частицы, следует производить интегрирование по расстоянию до поверхности, а не по расстоянию между частицей и ее изображением. Если приблизить атом к поверхности, то его изображение также приблизится из глубины металла к поверхности. При уменьшении расстояния между реальным атомом и поверхностью на величину  $\Delta R$  расстояние между атомом и его изображением изменится на  $2\Delta R$ .

Полное взаимодействие атома с поверхностью металла должно быть записано в виде:

$$V_{tot} = V_{el} + V_{nuc} = -\frac{Z^2 e^2}{4R} - \frac{e^2}{2|2R + r - r'|} + \frac{Ze^2}{2|2R + r|} + \frac{Ze^2}{2|2R - r'|}. \quad (6)$$

В силу симметрии зеркального отображения справедливо равенство  $|2R + r| = |2R - r'|$ , поэтому взаимодействия  $V_{e\tilde{z}}$  и  $V_{Z\tilde{e}}$  одинаковы по абсолютной величине и по знаку:  $V_{e\tilde{z}} = V_{Z\tilde{e}}$ , но являются взаимодействиями с металлом разных частиц, соответственно электрона и ядра. Необходимо особо подчеркнуть, что эти перекрестные члены соответствуют взаимодействиям атомных ядра и электрона именно с металлом, с электронами и ионами металла. Атомный электрон наводит на поверхности положительный заряд, состоящий из частиц металла. Ядро атома взаимодействует с этим зарядом и член  $V_{Z\tilde{e}}$  описывает это взаимодействие. Пользуясь отмеченной выше симметрией зеркального отображения, функциональную зависимость  $V_{Z\tilde{e}}(\mathbf{R}, \mathbf{r}')$  можно формально выразить через координаты атомного электрона, но это не будет означать, что это энергия атомного электрона. Член  $V_{Z\tilde{e}}$  был вычислен как интеграл от силы, действующей между металлом и ядром атома. Аналогично член  $V_{e\tilde{z}}$  был вычислен как интеграл от силы, действующей между металлом и атомным электроном, и поэтому является частью потенциальной энергии атомного электрона, хотя он и зависит от координаты ядра.

Обсудим теперь другой путь движения атома из бесконечности к поверхности и покажем, что потенциальные энергии электрона и ядра, (4) и (5), будут теми же самыми. Пусть сначала к поверхности приближается ядро и закрепляется на конечном расстоянии  $R$  от нее, см. рис. 1. Тогда имеется только взаимодействие ядра с поверхностью,  $V_{Z\tilde{z}}$ , определяемое вторым равенством в формуле (3), а электрическое поле вне металла есть поле диполя  $\{Z, \tilde{Z}\}$ . Если после этого электрон очень быстро, со скоростью  $v \gg 10^8$  см/с, приближается к поверхности, то на ней не успевает возникнуть дополнительный заряд изображения электрона. В этом случае (и только в этом случае!) электрон «чувствует» поле диполя  $\{Z, \tilde{Z}\}$  и его взаимодействие с металлом определяется взаимодействием с покоящимся изображением ядра. Это взаимодействие равно  $e^2 Z/|2R + r|$ , т. е. совпадает с последним членом в формуле (6). По аналогии с физикой атомных столкновений такое приближение для взаимодействия электрона с металлом можно назвать приближением статического потенциала. Для адиабатически медленного движения электрона к поверхности это приближение является очень грубым из-за бесконечной поляризуемости металла.

Если к системе металл + закрепленное ядро электрон приближается адиабатически медленно, то на поверхности металла успевают возникнуть заряд изображения электрона. В этом случае фактически к поверхности приближаются два заряда, а не один. Вместе с реальным электроном к поверхности из глубины металла приближается его изображение. Тогда работа приближения электрона к поверхности затрачивается не только на изменение его потенциальной энергии, но и на изменение потенциальной

энергии ядра из-за взаимодействия ядра с изображением электрона. Полная работа опять равна  $e^2 Z / |2R + r|$ , как и при быстром приближении электрона, но она должна быть разделена на две части, на электронную и на ядерную. Из-за указанной выше симметрии зеркального отображения эти части равны друг другу, т.е. потенциальные энергии электрона и ядра равна половине полной работы. Это означает, что формулы (4), (5) верны, как и должно быть, и для последовательного поднесения к поверхности сначала ядра, а потом электрона.

Формулы (4) и (5) описывают потенциальные энергии двух частей одной системы — электрона и ядра атома, взаимодействующего с металлом. Их легко обобщить на случай большего числа частиц. Рассмотрим один из простейших случаев такого обобщения. Представим ядро с атомным номером  $Z$  как систему, состоящую из  $Z$  протонов, помещенных в одной точке (присутствие нейтронов не меняет энергии взаимодействия ядра с металлом). Согласно формулам (3), (4) и (5) энергии притяжения каждого протона к собственному изображению и к изображению любого другого протона в этом случае одинаковы и равны  $-1/4R$ . Тогда энергия притяжения одного какого-либо протона ко всем  $Z$  изображениям протонов равна  $-Ze/4R$ , а полная энергия притяжения ядра к металлу есть сумма энергий всех протонов. Суммирование сводится к умножению энергии одного протона на число всех протонов, т.е. на  $Z$ , и полная энергия получается равной  $-Z^2 e^2 / 4R$ , как и должно быть. Этот подсчет подтверждает правильность формул (4) и (5).

Классические уравнения, описывающие движение центра масс атома и внутриатомное движение, можно записать в общем виде:

$$(M + m)\ddot{\mathbf{R}}_{CM} = \mathbf{F}_{Z\bar{e}} + \mathbf{F}_{Z\bar{Z}} + \mathbf{F}_{e\bar{Z}} + \mathbf{F}_{e\bar{e}},$$

$$\mu\ddot{\mathbf{r}} = \mathbf{F}_{eZ} + \frac{M}{M+m}(\mathbf{F}_{e\bar{Z}} + \mathbf{F}_{e\bar{e}}) - \frac{m}{M+m}(\mathbf{F}_{Z\bar{Z}} + \mathbf{F}_{Z\bar{e}}),$$

где  $\mathbf{F}_i$  — сила, соответствующая одному из введенных выше взаимодействий,  $\mu = mM/(M+m)$ . Пренебрегая малыми членами порядка  $(m/M) \ll 1$ , получаем уравнение для внутриатомного движения:

$$m\ddot{\mathbf{r}} = -\mathbf{F}_{eZ} - \mathbf{F}_{e\bar{Z}} + \mathbf{F}_{e\bar{e}} + O(m/M),$$

в правой части которого стоят силы, действующие только на электрон. Эти классические уравнения наглядно подтверждают, что при расчете внутриатомной энергии с ошибкой, не превышающей  $m/M \sim 5.45 \cdot 10^{-4}$ , можно пренебрегать силами, действующими на ядро. При вычислении же полной энергии атома будут учитываться все силы.

В работах [8, 14–17] потенциальная энергия ядра считалась равной только энергии притяжения к его собственному изображению  $-Z^2 e^2 / 4R$  как в случае отсутствия электрона, так и при его наличии. Электрону же приписывались три члена взаимодействия:  $V_{e\bar{e}}$ ,  $V_{e\bar{Z}}$  и  $V_{Z\bar{e}}$ . Иными словами, в работах [8, 14–17] взаимодействие ядра с изображением электрона  $V_{Z\bar{e}}(\mathbf{r}', \mathbf{R})$  считалось электронной энергией. Как видно из приведенного выше анализа, такая некорректность объясняется весьма нетривиальной тонкостью обсуждаемого вопроса: из-за бесконечной поляризуемости металла взаимодействие с ним любой заряженной частицы существенно зависит от присутствия у поверхности других заряженных частиц.

### 3. ВОЛНОВОЕ УРАВНЕНИЕ ДЛЯ ВОДОРОДОПОДОБНОГО ИОНА, ВОЗМУЩЕННОГО ПОВЕРХНОСТЬЮ МЕТАЛЛА

В соответствии с формулой (4) волновое уравнение для определения атомных уровней энергии в адиабатическом приближении, т. е. при малых скоростях атома, равно

$$\left( \hat{H}_{at} + \hat{V}_{e\bar{e}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + V_{e\bar{z}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) - E(R) \right) \psi(R, \mathbf{r}) = 0, \quad (7)$$

где  $\hat{H}_{at}$  — гамильтониан изолированного атома:

$$\hat{H}_{at} = -\frac{\nabla^2}{2} - \frac{Z}{r}. \quad (8)$$

Используем везде, где это не оговорено особо, систему атомных единиц, в которой принимается  $e^2 = \hbar = m = 1$ .

Тяжелое атомное ядро считаем классической точечной частицей. Атомный же электрон имеет протяженную волновую функцию и протяженное в пространстве распределение плотности заряда, а изображение этой плотности, расположенное внутри металла, также имеет протяженное распределение:

$$\tilde{\rho}_{\bar{e}}(\mathbf{r}') = \text{image}\{\rho_e(\mathbf{r})\}, \quad \rho_e(\mathbf{r}) \equiv |\psi(\mathbf{r})|^2, \quad (9)$$

причем по условию нормировки

$$\int \rho_e(\mathbf{r}) d^3r = \int |\tilde{\rho}_{\bar{e}}(\mathbf{r}')| d^3r' = 1.$$

Простое функциональное условие (9) однозначно определяет распределение заряда мнимого изображения внутри металла по известному распределению заряда реального электрона вне металла. Параллельная поверхности металла компонента полного электрического поля будет равна нулю, если каждый элемент реального заряда  $dq(\mathbf{r}) = \rho_e(\mathbf{r})d^3r$  в точке  $\mathbf{r}$  имеет равный по абсолютной величине, но противоположный по знаку заряд его изображения  $d\tilde{q}(\mathbf{r}') = \tilde{\rho}_{\bar{e}}(\mathbf{r}')d^3r'$  в точке  $\mathbf{r}'$ , являющейся отображением на поверхности точки  $\mathbf{r}$  [25–28]. Подсчет же энергии взаимодействия протяженных реального и мнимого зарядов требует более сложной математической процедуры. Взаимодействие ядра со своим изображением в металле мы подсчитали в предыдущей главе как сумму взаимодействий всех протонов со всеми их изображениями. Для протяженного электрона суммирование заменяется интегрированием по пространству. Стоящий в уравнении (7) потенциал  $\hat{V}_{e\bar{e}}(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ , создаваемый в точке  $\mathbf{r}$  вне металла всем зарядом электронного изображения, равен

$$\hat{V}_{e\bar{e}}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = - \int \frac{\tilde{\rho}_{\bar{e}}(\mathbf{r}') d^3r'}{2|\mathbf{2R} + \mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \quad (10)$$

откуда видно, что уравнение (7) является, вообще говоря, нелинейным интегродифференциальным уравнением. Плотность заряда изображения, стоящая в (10) и (7), однозначно связана с плотностью заряда реального электрона, см. (9), а последняя равна квадрату модуля волновой функции. Полная энергия взаимодействия электрона со своим изображением равна

$$W_{e\bar{e}}(R) = \int \widehat{V}_{e\bar{e}}(R, \mathbf{r}) \varrho_e(\mathbf{r}) d^3r = - \iint \frac{\varrho_e(\mathbf{r}) \bar{\varrho}_e(\mathbf{r}') d^3r' d^3r}{2|2\mathbf{R} + \mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \quad (11)$$

так что каждый элементарный заряд  $dq_e(\mathbf{r})$  реального электрона взаимодействует с полным зарядом изображения электрона (как это и должно быть по законам электростатики [25–28]), а не только со своим собственным изображением  $d\bar{q}_e(\mathbf{r}')$ . Векторы  $\mathbf{r}, \mathbf{r}'$  в формуле (11) должны рассматриваться как независимые переменные и не должны быть связаны между собой законом отражения. Приближение, основанное на волновом уравнении (7) и формуле (10), является обычным приближением Хартри, применяемым в расчетах многоэлектронных атомно-молекулярных систем [25]. В нашем случае это приближение применяется для системы атом + его отражение с использованием условия отражения (9).

Взаимодействие атомного ядра с металлом дается выражением (5), проинтегрированным по пространственному распределению внутри металла плотности заряда изображения электрона  $\bar{\varrho}_e(\mathbf{r}')$ :

$$\bar{V}_{nuc}(R) = -\frac{Z^2}{4R} + \frac{Z}{2} \int \frac{\bar{\varrho}_e(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'}{|2\mathbf{R} - \mathbf{r}'|}. \quad (12)$$

Интегриродифференциальное уравнение (7) вряд ли поддается точному аналитическому решению. Для случая многозарядных ионов,  $Z \gg 1$ , который будет рассматриваться в данной работе, полное взаимодействие электрона со своим изображением  $W_{e\bar{e}}$  является малой величиной, поскольку оно не зависит от  $Z$ . Тогда в качестве нулевого приближения можно вместо уравнения (7) рассматривать уравнение

$$\left( -\frac{\Delta}{2} - \frac{Z}{r} + \frac{Z_{eff}}{r_2} - E_0(R) \right) \psi_0 = 0, \quad (13)$$

где  $r_2 = |2\mathbf{R} + \mathbf{r}|$  есть расстояние между реальным электроном и изображением ядра, а  $Z_{eff}$  равно:

$$Z_{eff} \equiv Z/2. \quad (14)$$

Величины  $\psi_0$  и  $E_0(R)$  являются величинами нулевого порядка рассматриваемой теории малых возмущений. В следующем, первом, приближении энергия электрона равна

$$E(R) \simeq E_0(R) + W_{e\bar{e}}^0(R) + \dots, \quad (15)$$

где  $W_{e\bar{e}}^0(R)$  дается выражением (11), в которое надо подставлять плотности зарядов реального электрона  $\varrho_e^0$  и его изображения  $\bar{\varrho}_e^0$ , полученные в нулевом приближении.

В эллиптических координатах  $\xi, \eta, \varphi$ :

$$\xi = \frac{r_2 + r}{2R}, \quad \eta = \frac{r_2 - r}{2R}, \quad 1 \leq \xi \leq \infty, \quad -1 \leq \eta \leq 1, \quad 0 \leq \varphi \leq 2\pi, \quad (16)$$

где  $\varphi$  — угол вращения вокруг оси  $Z\bar{Z}$ , в волновом уравнении (13) переменные разделяются и мы получаем систему двух обыкновенных дифференциальных уравнений [29]:

$$\psi_0(\xi, \eta, \varphi) = \frac{N U(\xi) V(\eta)}{\sqrt{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)}} \frac{e^{im\varphi}}{\sqrt{2\pi}}, \quad (17)$$

$$\frac{d^2U}{d\xi^2} + \left[ \frac{2R^2 E_0 \xi^2 + 2(Z - Z_{eff})R\xi + A}{\xi^2 - 1} - \frac{m^2 - 1}{(\xi^2 - 1)^2} \right] U = 0, \quad (18)$$

$$\frac{d^2V}{d\eta^2} + \left[ \frac{-2R^2 E_0 \eta^2 + 2(Z + Z_{eff})R\eta - A}{1 - \eta^2} - \frac{m^2 - 1}{(1 - \eta^2)^2} \right] V = 0, \quad (19)$$

где  $A$  — константа разделения,  $N$  — нормировочная постоянная.

Для того чтобы волновая функция  $\psi_0$  имела нормальное поведение на бесконечности и в ядре атома, должны выполняться граничные условия [29]

$$U(\xi = 1) = 0, \quad U(\xi = \infty) = 0, \quad V(\eta = 1) = 0. \quad (20)$$

В случае двух реальных кулоновских центров волновая функция отлична от нуля и вблизи второго центра, так что необходимо требовать выполнения еще и условия  $V(\eta = -1) = 0$ , см. [29]. Для взаимодействия с металлом второй кулоновский центр с зарядом  $Z_{eff}$  является фиктивным. Реальный экранирующий заряд распределен на поверхности металла [25–28]. На поверхности металла при  $\eta = 0$  и внутри него при  $\eta < 0$  будем полагать волновую функцию равной нулю:

$$V(\eta \leq 0) = 0. \quad (21)$$

Это условие запрещает атомному электрону двигаться внутри металла. Если энергия электрона  $E(R)$  совпадает с запрещенной зоной металла, то условие (21) является естественным. Если же  $E(R)$  совпадает с разрешенной зоной, причем эта энергия расположена ниже энергии Ферми металла,  $E(R) < \epsilon_F$ , то атомный электрон не может двигаться внутри металла в соответствии с принципом Паули, так как все уровни энергии ниже энергии Ферми заняты электронами металла. Полагаем, что температура металла равна нулю или много меньше энергии Ферми. Формально, для области внутри металла в уравнении (7) следует подставить потенциал металла вместо потенциала электронного изображения, и тогда решение этого уравнения не будет равно нулю, а будет совпадать с волновой функцией электрона металла с той же энергией. Из-за этого совпадения при построении полной волновой функции, симметризованной по перестановкам электронов металла и атома, найдем детерминант Слэтера, представляющий эту функцию, равным нулю, так как два столбца этого детерминанта одинаковы. Следовательно, и в этом случае условие (21) является правильным. Подробно корректность граничного условия (21) обсуждается в разд. 6.

Система уравнений (17)–(19) с граничными условиями (20), (21) решалась нами численно методом предиктора-корректора [30] для столкновения с поверхностью металла атома водорода в основном состоянии  $H(1s)$  и в первом возбужденном состоянии  $H(n = 2)$ , а также для пятикратного иона углерода  $C^{5+}(n = 9)$  с одним возбужденным на уровень  $n = 9$  электроном. Энергия связи электрона на этом уровне (потенциал ионизации) равная 6.047 эВ близка к работе выхода большинства металлов, так что ион  $C^{5+}(n = 9)$  может с большой вероятностью образовываться при столкновении с поверхностью голого ядра углерода  $C^{6+}$  путем захвата электрона из зоны проводимости этих металлов. Вероятность этого захвата существенно зависит от положения уровней  $E(R)$  (что и является причиной расчетов этих уровней). Собственное значение энергии  $E_0(R)$  и константа разделения  $A$  находились из условия совместимости уравнений (18), (19), т. е. при отыскании такой пары значений  $E_0(R)$  и  $A$ , при которой как решение уравнения (18), так и решение уравнения (19) удовлетворяют граничным условиям (20), (21) [29]. Результаты представлены на рисунках 2–6 и обсуждаются ниже.

Для определения энергии электрона в первом приближении по формуле (15), в которой учитывается его взаимодействие со своим изображением, необходимо определить координатную зависимость плотности заряда электронного изображения. Отражением в плоскости поверхности каждой точки с эллиптическими координатами  $(\xi, \eta, \phi)$  вне



металла является точка с эллиптическими координатами  $(\xi, -\eta, \phi)$  внутри металла. В соответствии с приближением мнимого заряда изображения [25–28] плотности зарядов реального электрона и его изображения в этих точках должны быть одинаковыми:

$$\tilde{\rho}_e(\xi, -\eta, \phi) = \rho_e(\xi, \eta, \phi) \quad (0 \leq \eta \leq 1). \quad (22)$$

Это условие однозначно определяет плотность заряда электронного изображения и можно написать:

$$\rho_e(\xi, \eta) = \frac{N^2}{2\pi} \frac{U^2(\xi)V^2(\eta)}{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)} \quad (0 \leq \eta \leq 1), \quad (23)$$

$$\tilde{\rho}_e(\xi', \eta') = \frac{N^2}{2\pi} \frac{U^2(\xi')V^2(-\eta')}{(\xi'^2 - 1)(1 - \eta'^2)} \quad (-1 \leq \eta' \leq 0). \quad (24)$$

В соответствии с граничным условием (21) функция  $V(\eta)$  отлична от нуля только при положительных значениях аргумента. При этом плотность заряда реального электрона  $\rho_e$  отлична от нуля только вне металла, а плотность заряда его изображения  $\tilde{\rho}_e$  отлична от нуля только внутри металла.

Элемент объема в эллиптических координатах (16) равен  $d\tau = R^3(\xi^2 - \eta^2)d\xi d\eta d\phi$ , и взаимодействие электрона со своим изображением можно записать в виде

$$W_{e\tilde{e}}^0(R) = -\frac{N^4 R^6}{4\pi} \int_0^1 d\eta \int_0^1 d\eta' \int_1^\infty d\xi \int_1^\infty d\xi' \int_0^{2\pi} d\phi \times \\ \times \frac{U^2(\xi)U^2(\xi')V^2(\eta)V^2(\eta')(\xi^2 - \eta^2)(\xi'^2 - \eta'^2)}{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)(\xi'^2 - 1)(1 - \eta'^2) r_{12}(\xi, \xi', \eta, \eta', \phi)}, \quad (25)$$

где

$$r_{12} = R \left[ \xi^2 + \xi'^2 + \eta^2 + \eta'^2 - 2(1 - \xi\eta\xi'\eta') + 2 \cos(\phi) \times \right. \\ \left. \times \sqrt{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)(\xi'^2 - 1)(1 - \eta'^2)} \right]^{1/2} \quad (26)$$

— расстояние между двумя точками  $(\xi, \eta, \phi)$  и  $(\xi', \eta', \phi')$ , расположенными соответственно вне и внутри металла, причем эти точки не связаны зеркальным отображением в поверхности;  $\phi = \phi - \phi'$ , и в интеграле (25) была сделана замена переменных  $\eta' \rightarrow -\eta'$ . Величина  $W_{e\tilde{e}}^0(R)$  вычислялась по формуле (25) с помощью функций  $U, V$ , найденных при численном решении системы уравнений (18), (19).

#### 4. АСИМПТОТИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ

При больших расстояниях  $R$  от атома до поверхности электронная энергия атома  $E(R)$  может быть разложена по обратным степеням  $R$ . Расстояние  $R$  должно быть много больше размера рассматриваемой электронной орбиты. Взаимодействие атома с металлом является малым на таких расстояниях и может рассматриваться по теории малых возмущений.

При больших  $R$  эллиптические координаты в области атома близки к параболическим координатам  $\mu, \nu, \varphi$  [29]:

$$\mu = r(1 + \cos \theta), \quad \nu = r(1 - \cos \theta), \quad (27)$$

где  $\theta$  — угол между векторами  $\mathbf{r}$  и  $\mathbf{R}$  (азимутальный угол  $\varphi$  одинаков для обеих систем координат), и атом описывается волновыми функциями нулевого приближения  $\psi_{00}$  в параболических координатах [31]:

$$\psi_{00} = \frac{\sqrt{2}Z^{3/2}}{n^2} f_{n,m} \left( \frac{Z\mu}{n} \right) f_{n,m} \left( \frac{Z\nu}{n} \right) \frac{e^{im\phi}}{\sqrt{2\pi}}, \quad (28)$$

где

$$f_{pm}(\rho) = \frac{1}{|m|!} \sqrt{\frac{(p+|m|)!}{p!}} F(-p, |m|+1, \rho) e^{-\rho/2} \rho^{|m|/2}, \quad (29)$$

$F$  — вырожденная гипергеометрическая функция [25]. Очень важно для дальнейшего, что в этих состояниях электрон обладает постоянными дипольным,  $d$ , и квадрупольным,  $Q$ , моментами<sup>1)</sup> [29, 31]:

$$d \equiv - \int |\psi_{00}(\mathbf{r})|^2 r \cos \theta d^3 r = - \frac{3n(n_1 - n_2)}{2Z}, \quad (30)$$

$$\begin{aligned} Q &\equiv - \int |\psi_{00}(\mathbf{r})|^2 r^2 (3 \cos^2 \theta - 1) d^3 r = \\ &= - \frac{n}{2Z^2} \{ (m+2)(m+3)[n+5(n_1+n_2)] + 15(m+3)(n_1^2 - n_1 + n_2^2 - n_2) + \\ &+ 10(n_1^3 - 3n_1^2 + 2n_1 + n_2^3 - 3n_2^2 + 2n_2) - 3n[6n_1n_2 + (m+1)(3n-2m-1)] \}. \end{aligned} \quad (31)$$

В формуле (31)  $m$  есть абсолютное значение магнитного квантового числа:  $|m|$ .

В первом приближении теории возмущений имеем

$$E(R) \simeq E_{00} + \left( V_{el} \right)_{00} = E_{00} + \langle \psi_{00}^*(\mathbf{r}) | \widehat{V}_{e\hat{e}} + \widehat{V}_{e\hat{z}} | \psi_{00}(\mathbf{r}) \rangle, \quad (32)$$

где энергия невозмущенного атома  $E_{00} = -Z^2/2n^2$ . Взаимодействие атома с металлом, т. е. взаимодействие атома со своим изображением на поверхности металла, обладает определенной спецификой в отличие от взаимодействия атома с реальной частицей, с другим атомом или молекулой. Поэтому ниже мы проводим подробный анализ получаемого асимптотического разложения.

Взаимодействие реального электрона с изображением ядра,  $V_{e\hat{z}}$ , не зависит явно от координат электронного изображения. При больших  $R$  разложение этого взаимодействия равно

$$\widehat{V}_{e\hat{z}} = \frac{Z}{2} \frac{1}{|2\mathbf{R} + \mathbf{r}|} = \frac{Z}{2} \left( \frac{1}{2R} - \frac{r \cos \theta}{(2R)^2} + \frac{r^2}{(2R)^3} \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2} + \dots \right). \quad (33)$$

Умножив (33) на плотность вероятности реального электрона  $\rho_e(\mathbf{r})$  и проведя интегрирование, получаем разложение энергии  $E_0(R)$  нулевого приближения (без взаимодействия электрона со своим изображением, см. предыдущую главу):

<sup>1)</sup> Мы рассматриваем систему координат, помещенную в ядре атома.

$$E_0(R) = E_{00} + \langle \psi_{00}^*(\mathbf{r}) | \widehat{V}_{e\tilde{z}} | \psi_{00}(\mathbf{r}) \rangle = -\frac{Z^2}{2n^2} + \frac{Z}{4R} + \frac{Zd}{8R^2} - \frac{ZQ}{32R^3} + \dots \quad (34)$$

Разложение оператора взаимодействия электрона со своим изображением равно

$$\begin{aligned} -\frac{1}{2|2\mathbf{R} + \mathbf{r} - \mathbf{r}'|} &\simeq -\frac{1}{4R} + \frac{r \cos \theta}{8R^2} - \frac{r^2(3 \cos^2 \theta - 1)}{32R^3} - \dots \\ &\quad - \frac{r' \cos \theta'}{8R^2} - \frac{r'^2(3 \cos^2 \theta' - 1)}{32R^3} - \dots \\ &\quad - \frac{\mathbf{r}\mathbf{r}' - 3rr' \cos \theta \cos \theta'}{16R^3} + \dots, \end{aligned} \quad (35)$$

где  $\theta, \theta'$  являются полярными углами векторов  $\mathbf{r}$  и  $\mathbf{r}'$ . Разложение (35) зависит от координат и реального электрона, и его изображения. Для вычисления матричного элемента от этого оператора следует построить распределение заряда изображения электрона  $\tilde{\varrho}_e(\mathbf{r}')$ , зная распределение заряда реального электрона, заданного в параболической системе координат. Для этого рассмотрим вторую систему параболических координат с центром в точке, где расположено изображение ядра:

$$\mu' = r'(1 + \cos \theta'), \quad \nu' = r'(1 - \cos \theta'), \quad (36)$$

причем угол  $\theta'$  отмеряется также от вектора  $\mathbf{R}$ , как и в случае первой системы параболических координат, построенной для реального электрона; азимутальный угол  $\varphi$  одинаков в обеих системах. При отражении в поверхности линии  $\mu = \text{const}_1$  и  $\nu = \text{const}_2$  переходят соответственно в линии  $\nu' = \text{const}_1$  и  $\mu' = \text{const}_2$ . Это означает, что точка с координатами  $(\mu, \nu, \varphi)$  в первой системе координат переходит после отражения в точку с координатами  $(\nu, \mu, \varphi)$  во второй системе координат. Для параболических волновых функций (28), (29) перестановка переменных  $\mu \leftrightarrow \nu$  эквивалентна перестановке индексов  $n_1 \leftrightarrow n_2$ . Это означает, что распределение заряда изображения электрона дается той же функцией, что и распределение заряда реального электрона, но с переставленными параболическими квантовыми числами:

$$\tilde{\varrho}_{e;(n_1, n_2, n_1, |m|)}(\mu', \nu', \varphi') = \varrho_{e;(n_2, n_1, n_2, |m|)}(\mu', \nu', \varphi'), \quad (37)$$

где  $\varrho_e$  равно квадрату модуля волновой функции (31).

Поскольку заряды электрона и ядра меняют знак при отражении, в определениях отраженных дипольного и квадрупольного моментов стоит знак «+» перед интегралами:

$$\tilde{d} \equiv \int \tilde{\varrho}_e(\mathbf{r}') r' \cos \theta' d^3 r' = d, \quad (38)$$

$$\tilde{Q} \equiv \int \tilde{\varrho}_e(\mathbf{r}') r'^2 (3 \cos^2 \theta' - 1) d^3 r' = -Q, \quad (39)$$

тогда как в определениях реальных моментов стоит знак «-» (см. формулы (30), (31)).

Так как результат интегрирования в (38) антисимметричен относительно перестановки  $n_1 \leftrightarrow n_2$ , см. (30), получаем, что  $\tilde{d} = d$ , т.е. дипольный момент электрона, состояние которого описывается параболическими волновыми функциями (28), не меняется при отражении от поверхности металла [25]. Отметим, что в состояниях (28), (29) отлична от нуля только  $z$ -компонента дипольного момента электрона:  $d_z \neq 0$  и

$d_x = d_y = 0$ . Вообще же параллельные поверхности компоненты дипольного момента, если они отличны от нуля, меняют знак при отражении от поверхности:  $\tilde{d}_x = -d_x$ ,  $\tilde{d}_y = -d_y$  [25]. Квадрупольный момент меняет знак при отражении:  $\tilde{Q} = -Q$ , так как результат интегрирования в (39) симметричен относительно перестановки  $n_1 \leftrightarrow n_2$ , см. (31).

Подставляя разложение (35) в интеграл (11), получаем разложение полного взаимодействия электрона со своим изображением:

$$W_{e\bar{e}}(R) \simeq -\frac{1}{4R} - \frac{2d}{8R^2} + \frac{2Q - 4d^2}{32R^3} + \dots \quad (R \rightarrow \infty). \quad (40)$$

Складывая (34) и (40), получаем разложение электронной энергии:

$$E(R) = -\frac{Z^2}{2n^2} + \frac{Z-1}{4R} - \frac{3n(n_1-n_2)}{8R^2} \left( \frac{Z-2}{2Z} \right) - \frac{(Z-2)Q + 4d^2}{32R^3} + \dots \quad (R \rightarrow \infty). \quad (41)$$

Обсудим полученные результаты. Напомним, что в разложении взаимодействия двух распределений зарядов главным, кулоновским, членом является взаимодействие заряд-заряд ( $\sim R^{-1}$ ), затем следуют члены, соответствующие взаимодействиям реальный заряд-мнимый диполь, мнимый заряд-реальный диполь ( $\sim R^{-2}$ ) и т. д. Рассмотрим сначала взаимодействие электрона со своим изображением, формула (40). Только это взаимодействие зависит от распределений зарядов и электрона и его изображения.

Первый член в (40),  $-1/4R$ , является кулоновским притяжением между полными зарядами электрона и его изображения. Второй член в (40) является суммой двух членов: взаимодействие реальный заряд-мнимый диполь + взаимодействие мнимый заряд-реальный диполь. Легко видеть, что абсолютные величины и знаки этих членов всегда одинаковы, и поэтому они складываются, а не взаимно сокращаются. Знак заряда изображения противоположен знаку реального заряда и поэтому электрические поля от этих зарядов имеют одинаковое направление на соединяющей их линии. Для отрицательного заряда они направлены от металла к заряду, а для положительного заряда эти поля направлены к металлу. В обоих случаях эти поля реально существуют только вне металла. Энергия диполя в электрическом поле  $F$  равна  $-dF$ , откуда и следует, что оба члена заряд-диполь одинаковы: их абсолютные величины и знаки совпадают. То же самое получается и для обоих взаимодействий заряд-квадруполь, которые тоже складываются<sup>2)</sup>.

Первый член в разложении полной энергии электрона (41) является электронной энергией невозмущенного атома. Второй член в (41) является взаимодействием заряда реального электрона с изображением  $\tilde{q}$  полного заряда атомного иона  $q \equiv Z - 1$ . Так как  $\tilde{q} = -q$ ,  $q > 0$ , это взаимодействие является отталкиванием и приводит к поднятию атомного уровня энергии вверх к континууму.

<sup>2)</sup> Интересно отметить, что в асимптотическом разложении оператора полного взаимодействия (6) нейтрального атома ( $Z = 1$ ) все нечетные моменты, в частности дипольный момент, обращаются в нуль. Это объясняется тем, что (6) есть суммарное взаимодействие с металлом ядра и электрона, имеющих разные знаки: суммарное взаимодействие электрона и протона с отражением диполя равно нулю уже у оператора (6), т. е. до усреднения по пространственным распределениям зарядов.

Наибольший интерес представляет третий член в (41), который является суммарным взаимодействием заряд-диполь. Его можно записать как сумму двух членов

$$\frac{(Z-2)d}{8R^2} = \frac{q d}{8R^2} - \frac{d}{8R^2} \quad (q \equiv Z-1), \quad (41a)$$

где первый есть взаимодействие реального диполя с отражением полного заряда иона, а второй есть взаимодействие заряда реального электрона с отраженным диполем. Третий член в (41) можно интерпретировать как линейный эффект Штарка водородоподобного иона, находящегося в электрическом поле заряда изображения иона. Интересно, однако, что для нейтрального атома водорода,  $Z = 1$ , этот эффект не исчезает. Из (41a) видно, что при  $Z = 1$  в нуль обращается лишь первый член, а второй в нуль не обращается и вообще не зависит от  $Z$ . Для нейтрального атома водорода,  $Z = 1$ , формула (41) имеет вид

$$E(R) = -\frac{1}{2n^2} + \frac{3n(n_1 - n_2)}{16R^2} - \frac{9n^2(n_1 - n_2)^2 - Q(n, n_1, n_2)}{32R^3} + \dots \quad (R \rightarrow \infty), \quad (41b)$$

где  $Q(n, n_1, n_2)$  определяется формулой (31). Второй член в (41b) такой же, как для атома водорода в однородном электрическом поле с напряженностью  $\propto R^{-2}$  или при взаимодействии с положительным атомным ионом, находящимся на расстоянии  $R$  от него. На существование этого эффекта для нейтрального атома водорода около поверхности металла впервые указал А. Чаплик [17], исследовавший процесс туннелирования электрона из высоковозбужденного атома в металл. Численный коэффициент во втором члене в нашей формуле (41b) в два раза меньше соответствующего коэффициента в работе [17], так как использованное там возмущение (формула (3) в [17]) в два раза больше использованного нами.

Интересно обсудить вопрос: почему при взаимодействии нейтрального атома водорода со своим нейтральным же изображением возникает линейный эффект Штарка такой же, как в однородном электрическом поле или при взаимодействии с заряженной частицей, например атомным ионом? При взаимодействии возбужденного атома водорода с другой, реальной, частицей, имеющей постоянный дипольный момент, второй член в (41b) тоже присутствует, но зависит он от дипольного момента возмущающей частицы, который никак не связан с дипольным моментом атома водорода. В этом случае взаимодействие полного заряда электрона атома водорода с возмущающим диполем (и с другими моментами возмущающей частицы) не зависит ни от каких квантовых чисел атома водорода и поэтому не перемешивает его состояния. При взаимодействии же с металлом отраженный дипольный момент жестко связан с реальным диполем. Любое изменение реального диполя меняет отраженный диполь. Эта жесткая корреляция отраженных моментов с реальными приводит к существенно иному характеру асимптотического разложения энергии атома вблизи металла (41) по сравнению со взаимодействием с реальной частицей: все коэффициенты разложения (41) зависят от квантовых чисел только реального атома, поскольку его возмущает его же собственное изображение на поверхности металла. В результате этого взаимодействие нулевого момента или полного заряда реального электрона (который для любого реального состояния  $|n, n_1, n_2, m\rangle$  одинаков и не зависит от квантовых чисел  $n, n_1, n_2, m$ ) с отраженным дипольным моментом зависит от квантовых чисел состояния  $n, n_1, n_2, m$  из-за наличия такой зависимости у отраженного диполя. Это взаимодействие вызывает переходы между состояниями атома водорода. Таким образом, скоррелированность реальных и отраженных моментов и

является причиной ненулевого эффекта Штарка у нейтрального атома водорода около поверхности металла.

Как видно из (41), раздвижение термов в эффекте Штарка нетривиально зависит от атомного номера  $Z$ . У атомного иона гелия  $\text{He}^+(n)$  ( $Z = 2$ ) эффект отсутствует, коэффициент в третьем члене в (41) равен нулю. Для нейтрального атома водорода ( $Z=1$ ) и для водородоподобных ионов  $\text{Li}^{2+}$ ,  $\text{Be}^{3+}$ , ... ( $Z = 3, 4, \dots$ ) эффект имеет место, коэффициент в третьем члене в (41) не равен нулю. Причем, если для нейтрального атома водорода штарковские компоненты с  $n_1 > n_2$  лежат выше, чем компоненты  $n_1 < n_2$ , то для ионов с  $Z > 2$  наоборот: компоненты  $n_1 > n_2$  лежат ниже компонент  $n_1 < n_2$ .

Существование эффекта Штарка у водородоподобных ионов около поверхности металла важно для приложений. Во многих экспериментах используются пучки атомных ридбергов, которые часто движутся около металлических поверхностей внутри экспериментальных установок. Взаимодействие с металлом приводит к переходам между ридберговскими подуровнями. Взаимодействие заряд-диполь (третий член в (41)), ответственное за эти переходы, очень медленно убывает с увеличением расстояния до металла,  $\propto R^{-2}$ , и может весьма интенсивно перемешивать ридберги, см. следующий раздел.

Последний, четвертый, член в формуле (41) по той же причине зависимости отраженных моментов от моментов реальных отличается от соответствующего члена при взаимодействии двух реальных (и поэтому независимых) атомов. Диполь-дипольное взаимодействие, которое при взаимодействии реальных атомов пропорционально произведению двух диполей  $\mathbf{d}_1 \mathbf{d}_2 - 3(\mathbf{nd}_1)(\mathbf{nd}_2)$ , представлено в (41) квадратом атомного диполя  $d^2$ . Суммарное взаимодействие заряд-квадруполь  $(Z - 2)Q/32R^3$  также зависит только от одного квадрупольного момента  $Q$ . Оно оказывается равным нулю для  $\text{He}^+$  ( $Z = 2$ ) и не равным нулю для нейтрального атома водорода и ионов  $\text{Li}^{2+}$ ,  $\text{Be}^{3+}$ ..., как и взаимодействие заряд-диполь.

Асимптотическое разложение энергии взаимодействия ядра с поверхностью металла, усредненное по пространственному распределению заряда электронного изображения, равно

$$E_{nuc}(R) = -\frac{Z^2}{4R} + \langle \psi_{00}^* | V_{Ze} | \psi_{00} \rangle = -\frac{Z(Z-1)}{4R} + \frac{Zd}{8R^2} - \frac{ZQ}{32R^3} + \dots \quad (42)$$

Первый член здесь является кулоновским взаимодействием заряда ядра  $Z$  с зарядом изображения атомного иона  $-(Z-1)$ . Два следующих члена являются взаимодействиями ядра атома с отражениями дипольного и квадрупольного моментов.

Разложение энергии взаимодействия всего атома, электрона и ядра, с металлом равно

$$E_{tot}(R) = E(R) + E_{nuc}(R) = -\frac{Z^2}{2n^2} - \frac{(Z-1)^2}{4R} + \frac{(Z-1)d}{4R^2} - \frac{(Z-1)Q + 2d^2}{16R^3} + \dots \quad (43)$$

Видно, что для нейтрального атома ( $Z = 1$ ) второй и третий члены в (43) обращаются в нуль. Не равным нулю в (43) остается лишь диполь-дипольное взаимодействие  $-d^2/8R^3$ , если диполь  $d \neq 0$ .

## 5. ПЕРЕМЕШИВАНИЕ ВОДОРОДОПОДОБНЫХ РИДБЕРГОВ ВБЛИЗИ МЕТАЛЛА

Многие эксперименты имеют дело с пучками метастабильных атомов водорода  $H(2s)$ . Вблизи металла атом водорода может перейти из состояния  $2s$  в состояние  $2p$ , которое распадается в основное состояние  $1s$  с излучением фотона. Исследуем подробно скорость перемешивания  $2s \leftrightarrow 2p$  состояний атома водорода вблизи металла.

Пусть метастабильный атом водорода  $H(2s)$  в момент времени  $t = 0$  начинает двигаться вдоль поверхности металла на большом расстоянии  $R$  от него, так что мы можем использовать полученные в предыдущей главе асимптотические выражения для атомных уровней энергии. Волновыми функциями стационарных состояний атома водорода, находящегося вблизи металла, являются функции в параболических координатах  $\psi_{n_1, n_2, m}(\mu, \nu, \varphi)$ . Координатные волновые функции в сферических координатах  $\psi_{2s}(\mathbf{r})$ ,  $\psi_{2p}(\mathbf{r})$  для состояний с главным квантовым числом  $n = 2$  равны следующим линейным комбинациям координатных функций в параболических координатах:

$$\psi_{2s} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{010} + \psi_{100}), \quad \psi_{2p} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{010} - \psi_{100}). \quad (44)$$

Если в момент  $t = 0$  атом находится в состоянии  $2s$ , то при  $t \geq 0$  он описывается волновой функцией

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ \psi_{100} \exp\left(-i \int_0^t E_{10} dt'\right) + \psi_{010} \exp\left(-i \int_0^t E_{01} dt'\right) \right], \quad (45)$$

где  $E_{10}, E_{01}$  — энергии термов соответственно  $|n_1 = 1, n_2 = 0\rangle$  и  $|n_1 = 0, n_2 = 1\rangle$ , см. формулу (41). Вероятности найти при  $t \geq 0$  атом в состояниях  $2s$  и  $2p$  равны

$$P_{2p}(t) = |\langle \psi_{2p} | \Psi(\mathbf{r}, t) \rangle|^2 = \sin^2 \frac{\Delta(t)}{2}, \quad (46)$$

$$P_{2s}(t) = |\langle \psi_{2s} | \Psi(\mathbf{r}, t) \rangle|^2 = \cos^2 \frac{\Delta(t)}{2}, \quad (47)$$

где

$$\Delta(t) \equiv \int_0^t (E_{10} - E_{01}) dt'. \quad (48)$$

Вероятности (46), (47) меняются со временем в результате интерференции состояний  $|1, 0, 0\rangle$  и  $|0, 1, 0\rangle$ , имеющих разные энергии. Согласно (41) для  $n = 2$  разность энергий штарковских компонент равна  $E_{10} - E_{01} = 3/4R^2$ . Если атом движется параллельно поверхности, то  $R = \text{const}(t)$  и  $\Delta(t) = 3t/4R^2 = 3L/4R^2v$ , где  $L$  — расстояние, пройденное атомом вдоль поверхности,  $v$  — скорость атома. Для полного перехода  $2s \rightarrow 2p$  имеем  $\Delta = \pi$  и расстояние вдоль поверхности, которое должен пройти атом при таком переходе, равно  $L_\pi = (4\pi/3)vR^2$  (в атомных единицах). Формула (41) правильно описывает расщепление штарковских компонент, пока оно больше расщепления тонкой структуры. Для  $n = 2$  расщепление  $\Delta E_0$  уровней  $2p_{3/2}$  и  $2p_{1/2}$  невозмущенного атома

водорода равно  $\Delta E_0 = 0.365 \text{ см}^{-1} = 4.53 \cdot 10^{-5} \text{ эВ} = 1.66 \cdot 10^{-6} \text{ а.е.}$  [32]. Расстояние  $R_0$ , при котором штарковское расщепление сравнивается с  $\Delta E_0$ , равно

$$R_0 = \sqrt{\frac{3}{4\Delta E_0}} \simeq 3.5 \cdot 10^{-6} \text{ см} \simeq 670 \text{ а.е.}$$

При расстояниях  $R > R_0$  эффект Штарка становится квадратичным,  $E_{10} - E_{01} \sim R^{-4}$ . Если скорость атома  $v = 10^8 \text{ см/с}$  и его расстояние до поверхности  $R = R_0$ , то расстояние  $L_\pi = 5 \cdot 10^{-5} \text{ см}$ . Время пролета этого расстояния атомом  $\tau_\pi = L_\pi/v = 5 \cdot 10^{-11} \text{ с}$ , много меньше радиационного времени жизни  $2p$ -состояния:  $\tau_{2p-1s} \simeq 1.6 \cdot 10^{-9} \text{ с}$ . Мы видим, что пролетев на расстоянии  $\sim 600a_0$  от поверхности всего полмикрона ( $5 \cdot 10^{-5} \text{ см}$ ), атом полностью переходит в состояние  $2p$ . Если атом пролетает вдоль поверхности расстояния большие, чем полмикрона, то величина  $\Delta(t(L)) \gg \pi$  и атом много раз совершает переход  $2s \rightarrow 2p \rightarrow 2s$ .

## 6. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Использованное нами граничное условие (21) имеет приближенный характер. Расчеты с использованием этого условия могут быть точными, если приповерхностная область вносит малый вклад в энергию рассчитываемых термов. Это условие заведомо выполняется, если размер электронной орбиты много больше толщины приповерхностной области, которая для разных металлов не превышает обычно 2-3 боровских радиуса. Такая ситуация имеет место для столкновения с поверхностью возбужденных атомных частиц. Например, размер электронных орбит атомных частиц  $C^{5+}$  ( $n = 9$ ) и  $H$  ( $n = 2$ ) равен соответственно  $\sim 27a_0$  и  $\sim 8a_0$ . Отметим, что в этом случае условие (21) позволяет корректно описывать поведение уровней атома, даже если электронная орбита существенно деформирована из-за взаимодействия с металлом. Если размер орбиты порядка толщины приповерхностной области, как это имеет место для атома водорода в основном состоянии  $H(1s)$ , то расстояние атома до поверхности должно быть больше размера орбиты. В этом случае волновая функция электрона экспоненциально мала у поверхности из-за широкого потенциального барьера, разделяющего атом и металл, и приповерхностная область также слабо влияет на электронную энергию атома. Если энергия электрона лежит выше энергии Ферми, то условие (21) выполняется тогда также для больших расстояний от атома до металла по той же причине.

Приближение мнимого заряда изображения применимо для больших расстояний между атомом и металлом. Обычно обсуждается условие  $R \gg R_D$ , где  $R_D$  — радиус Дебая, равный для большинства металлов одному или двум боровским радиусам  $a_0$ . Более сильным, однако, является условие малости возмущения электронов зоны проводимости металла: добавочная плотность распределенного на поверхности заряда изображения должна быть много меньше плотности заряда невозмущенного металла. Плотность вырожденного газа электронов зоны проводимости можно оценить соотношением [33–35]  $n_0(\varepsilon_F) = 2\sqrt{2}\varepsilon_F^{3/2}/3\pi^2$ . Для одиночного заряда  $Z$  распределение плотности заряда изображения на поверхности [25–28] равно  $\Delta n(\varrho, R) = -(ZR/2\pi R_D)/(\varrho^2 + R^2)^{3/2}$ , где  $\varrho$  — расстояние вдоль поверхности от перпендикуляра, проведенного от заряда. Беря максимальное значение этой плотности, при  $\varrho = 0$  получаем условие

$$R \gg R_0\sqrt{Z}, \quad R_0 \equiv 1.5\varepsilon_F^{-5/8}. \quad (49)$$



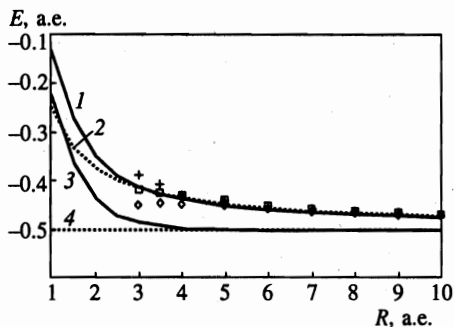


Рис. 2

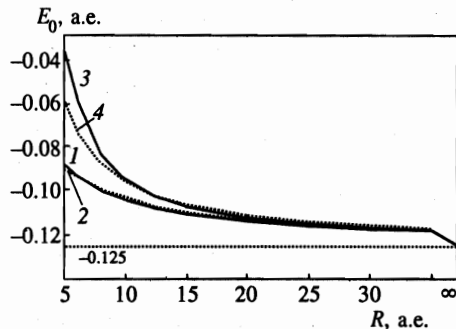


Рис. 3

Рис. 2. Энергия основного состояния атома водорода  $H(1s)$  как функция расстояния до поверхности. Результаты нулевого приближения,  $E_0(R)$  (без взаимодействия электрона со своим изображением  $W_{e\bar{e}}(R)$ ): кривая 1 — результат нашего численного расчета, кривая 2 — соответствующее асимптотическое выражение (34) для  $Z=1$ :  $E_0(R) = -0.5 + (1/4R)$ . Результаты первого приближения  $E(R) = E_0(R) + W_{e\bar{e}}(R)$ : кривая 3 — результат нашего численного расчета, 4 — соответствующее асимптотическое значение  $E(R) = -0.5$  (41). Результаты других авторов: кресты — из [8], ромбы — из [16], квадраты — из [14]

Рис. 3. Энергии  $E_0(R)$  компонент возбужденного состояния  $n = 2$  атома водорода в нулевом приближении (без  $W_{e\bar{e}}(R)$ ) как функция расстояния до поверхности. Терм  $n_1=1, n_2=0$ : кривая 1 — результат нашего численного расчета, кривая 2 — соответствующее асимптотическое выражение (34)  $E_0^{n_1 n_2}(R) = -0.125 + (1/4R) - (3/8R^2) + (3/8R^3) + \dots$  Терм  $n_1=0, n_2=1$ : кривая 3 — результат нашего численного расчета, кривая 4 — соответствующее асимптотическое выражение (34)  $E_0(R) = -0.125 + (1/4R) + (3/8R^2) + (3/8R^3) + \dots$  Размер первой возбужденной орбиты  $n = 2$  невозмущенного атома водорода равен примерно 8 а.е. При  $R \rightarrow \infty$  энергии  $n = 2$  термов равны  $-0.125$  а.е.

Для большинства металлов величина  $R_0$  лежит в пределах  $\simeq (4 \div 10)a_0$ . Для цезия (или любого металла, поверхность которого более чем на 60% покрыта цезием) энергия Ферми  $\varepsilon_F = 1.5 \text{ эВ} = 0.055 \text{ а.е.}$  и величина  $R_0$  получается равной  $9.2a_0$ . Эта величина в 6 раз больше радиуса Дебая металлического цезия,  $R_D^{Cs} \simeq 1.54a_0$ . Для исследованного нами иона углерода  $Z = 6$  расстояние до поверхности цезия должно быть больше  $22.5a_0$ , что в 14.6 раз больше  $R_D^{Cs}$ .

Если  $R \sim R_0\sqrt{Z}$ , то возмущение плотности электронов металла не мало. Потенциальный барьер между атомом и металлом понижается, и электроны металла могут более легко проникать в атомный ион. Этот эффект подробно исследовался в работе [2], и было найдено, что из-за такой нейтрализации ускорение атомного иона у поверхности, вызванное притяжением к своему изображению, прекращается на расстояниях много больших радиуса Дебая и равных примерно  $2R_0\sqrt{Z}$ .

На рисунках 2–6 представлены результаты наших численных расчетов. На рисунке 2 показан рассчитанный нами терм основного состояния атома водорода  $1s$  в сравнении с результатами других расчетов. Рассчитанный нами терм  $1s$  не испытывает сколько-нибудь заметного отклонения от невозмущенного значения  $E_{00} = 13.6 \text{ эВ}$  вплоть до расстояний  $R \geq 4a_0$ . Рассчитанный же в работах [8, 14–16]  $1s$ -терм ведет себя на больших

расстояниях как  $E_{1s}(R) \simeq E_{00}(\infty) + 1/4R$  и на расстоянии  $R = 4a_0$  поднимается вверх на 1.90 эВ над  $E_{00}$ . Согласно нашей формуле (41) отклонение терма  $E(R) - E_{00} \simeq 1/4R$  возможно для взаимодействия с металлом однократно заряженного атомного иона, например иона гелия  $\text{He}^+$ . Для нейтрального же атома,  $Z = 1$ , кулоновский член  $(Z - 1)/4R$  равен нулю. Изображение нейтрального атома на поверхности металла является нейтральной частицей, и взаимодействие электрона с ним не может вызвать кулоновского поднятия атомного терма. В работах [8, 14–16] часть потенциальной энергии ядра, взаимодействие ядра с изображением электрона  $V_{Z\bar{e}}$ , считалась электронной энергией. На больших расстояниях это взаимодействие имеет асимптотику  $1/4R$  и именно оно является причиной кулоновского подъема терма  $\sim 1/4R$ , полученного в этих работах для  $Z = 1$ .

На рисунке 2 показана также вычисленная нами энергия нулевого приближения  $E_0(R)$  для основного состояния  $1s$  атома водорода. Эта энергия не учитывает взаимодействие электрона со своим изображением и была найдена нами при численном решении системы уравнений (18), (19). Асимптотическое разложение этой энергии (34) содержит для  $Z = 1$  кулоновский член  $1/4R$  как результат отталкивания электрона от изображения протона. Вычисленная нами энергия  $E_0(R)$  хорошо совпадает при  $R > 4a_0$  с полным  $1s$ -термом, найденным в [8, 14–16]. В работе [8] для расчета  $1s$ -терма использовался электрический потенциал на границе металла, найденный авторами ранее, тогда как в наших расчетах использовалось условие (21). Отмеченное совпадение указывает на то, что приповерхностная область действительно не вносит заметного вклада в электронную энергию атома водорода в основном состоянии  $1s$  при расстояниях  $\geq 4a_0$ .

На рисунках 3, 4 показаны уровни энергий возбужденного атома водорода  $\text{H}(n = 2)$ . Видно, что энергии нулевого и первого приближений (соответственно рис. 3 и 4) существенно различаются между собой. Взаимодействия атомного электрона со своим изображением и с изображением ядра являются величинами одного порядка как для основного  $1s$ , так и для возбужденного  $n = 2$  состояний атома водорода.

На рисунках 4–6 представлены результаты нашего расчета уровней возбужденного иона углерода  $\text{C}^{5+}$  ( $n = 9$ ). На рисунке 5 показаны электронные энергии, вычисленные в нулевом приближении, а на рис. 6 в первом приближении. Различие величин энергий на этих рисунках невелико, поскольку взаимодействие электрона со своим изображением мало по сравнению с его взаимодействием с изображением ядра. Численные результаты на этих рисунках сравниваются с асимптотическими разложениями термов при больших расстояниях до поверхности. Видно, что результаты асимптотических разложений близки к численным вплоть до расстояний, равных размерам орбит, и, следовательно, асимптотические формулы могут с хорошей точностью использоваться для вычисления других уровней иона  $\text{C}^{5+}$ , а также для вычисления уровней других ионов  $\text{A}^{Z+}$ . Уровни на рис. 4–6 поднимаются вверх, и это поднятие определяется отталкиванием электрона от изображения ядра, которое на больших расстояниях равно  $(Z - 1)/4R$ . Поскольку второй кулоновский центр, изображение ядра, входит в уравнение (13) с эффективным зарядом  $Z_{\text{eff}} = Z/2$ , то в формальном пределе  $R \rightarrow 0$  полный заряд двух центров равен  $-Z/2$  и все уровни остаются связанными. С уровнями, поднявшимися выше энергии Ферми, электрон может туннелировать внутрь металла [17–19]. В то же время, подлетающий к поверхности атомный ион не может резонансно захватить на эти уровни электрон. Для такого захвата из зоны проводимости металла электрону надо сообщить дополнительную энергию [36].

Численные расчеты уровней иона  $\text{C}^{5+}$  проводились нами для  $R \geq 50a_0$ , см.

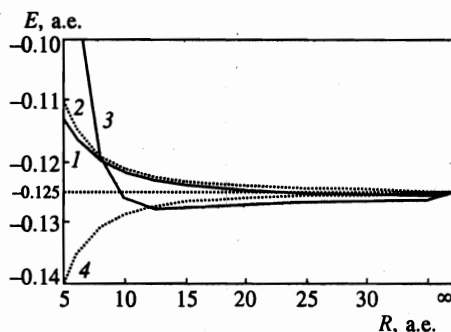


Рис. 4

**Рис. 4.** Энергии  $E(R)$  компонент возбужденного состояния  $n = 2$  атома водорода в первом приближении  $E(R) = E_0(R) + W_{ee}(R)$  как функция расстояния до поверхности. Терм  $n_1=1, n_2=0$ : кривая 1 — результат нашего численного расчета, кривая 2 — соответствующее асимптотическое выражение (41b):  $E(R) = -0.125 + (3/8R^2) - (3/2R^3) + \dots$  Терм  $n_1=0, n_2=1$ : кривая 3 — результат нашего численного расчета, кривая 4 — соответствующее асимптотическое выражение (41b):  $E(R) = -0.125 - (3/8R^2) - (3/2R^3) + \dots$  Размер первой возбужденной орбиты  $n = 2$  невозмущенного атома водорода равен примерно 8 а.е. При  $R \rightarrow \infty$  энергии  $n = 2$  термов равны  $-0.125$  а.е.

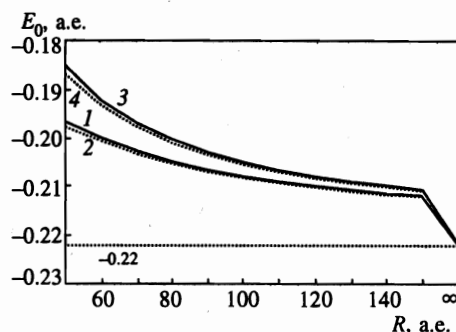


Рис. 5

**Рис. 5.** Энергии  $E_0(R)$  крайних компонент возбужденного состояния  $n = 9$  иона углерода  $C^{5+}$  ( $Z = 6$ ) в нулевом приближении (без  $W_{ee}(R)$ ) как функция расстояния до поверхности  $R$ . Терм  $n_1=8, n_2=0$ : кривая 1 — результат нашего численного счета, кривая 2 — соответствующее асимптотическое выражение (34):  $E_0(R) = -0.22(2) + (1.5/R) - (13.5/R^2) + (128.25/R^3) + \dots$  Терм  $n_1=0, n_2=8$ : кривая 3 — результат нашего численного счета, кривая 4 — соответствующее асимптотическое выражение (34):  $E_0(R) = -0.22(2) + (1.5/R) + (13.5/R^2) + (128.25/R^3) + \dots$  Размер возбужденной орбиты  $n = 9$  иона углерода равен  $\approx 27$  а.е., при  $R \rightarrow \infty$  энергии термов стремятся к  $-(2/9) = -0.22(2)$  а.е.

рис. 4–6. Согласно условию (52) и результатам работы [2] расстояния до поверхности металла должны удовлетворять условию  $R \geq 2R_0\sqrt{Z}$ , что для цезия (см. выше) означает  $R > 45a_0$ .

Ридберги водородоподобных ионов, а также нейтрального атома водорода подвергаются интенсивному перемешиванию вблизи поверхности металла. При больших расстояниях до поверхности интенсивность этого перемешивания практически такая же, как интенсивность перемешивания заряженным атомным ионом [17], когда расщепление штарковских компонент  $\sim R^{-2}$ . За этот эффект ответственны два вида взаимодействия: 1) взаимодействие постоянного дипольного момента реального атома с отражением заряда иона на поверхности металла и 2) взаимодействие заряда реального электрона с отражением дипольного момента атома. Для нейтрального атома водорода первое взаимодействие равно нулю, а второе не равно нулю и ответственно за указанный эффект Штарка. Знаки обоих взаимодействий противоположны для любого  $Z > 1$ , а абсолютные величины зависят от  $Z$ . Для иона  $He^+$  абсолютные величины этих взаимодействий одинаковы и поэтому эффект Штарка у этого иона вблизи металла отсутствует.

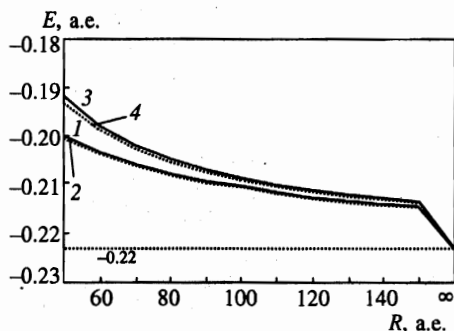


Рис. 6. Энергии  $E(R)$  крайних компонент возбужденного состояния  $n = 9$  иона углерода  $C^{5+}$  ( $Z = 6$ ) в первом приближении  $E(R) = E_0(R) + W_{e\bar{e}}(R)$ . Терм  $n_1 = 8, n_2 = 0$ : кривая 1 — результат нашего численного счета, кривая 2 — соответствующее асимптотическое выражение (41):  $E(R) = -0.22(2) + (1.25/R) - (9/R^2) + (45/R^3) + \dots$ . Терм  $n_1=0, n_2=8$ : кривая 3 — результат нашего численного счета, кривая 4 — соответствующее асимптотическое выражение (41):  $E(R) = -0.22(2) + (1.25/R) + (9/R^2) + (45/R^3) + \dots$ . Размер орбиты  $n = 9$  равен примерно  $\simeq 27$  а.е. При  $R \rightarrow \infty$  термы стремятся к  $-(2/9) = -0.22(2)$  а.е.

Выражаем глубокую благодарность А. В. Чаплику за весьма полезные дискуссии. Данная работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 96-15-96815) по программе поддержки ведущих научных школ.

## Литература

1. H. Winter, *Europhys. Lett.* **18**, 207 (1992).
2. J. Burgdörfer and F. Meyer, *Phys. Rev. A* **47**, R20 (1993).
3. F. W. Meyer, S. H. Overbury, C. C. Havener, P. A. Zeijlmans van Emmichoven, and D. M. Zehner, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 723 (1991).
4. F. W. Meyer, S. H. Overbury, C. C. Havener, P. A. Zeijlmans van Emmichoven, J. Burgdörfer, and D. M. Zehner, *Phys. Rev. A* **44**, 7214 (1991).
5. J. Burgdörfer, P. Lerner, and F. W. Meyer, *Phys. Rev. A* **44**, 5674 (1991).
6. F. W. Meyer, C. C. Havener, and P. A. Zeijlmans van Emmichoven, *Phys. Rev. A* **48**, 4476 (1993).
7. F. W. Meyer, L. Folkerts, I. G. Hughes, S. H. Overbury, D. M. Zehner, P. A. Zeijlmans van Emmichoven, and J. Burgdörfer, *Phys. Rev. A* **48**, 4479 (1993).
8. S. A. Deutscher, X. Yang, and J. Burgdörfer, *Phys. Rev. A* **55**, 466 (1997).
9. J. Das, L. Folkerts, and R. Morgenstern, *Phys. Rev. A* **45**, 4669 (1992).
10. J. Das and R. Morgenstern, *Phys. Rev. A* **47**, R755 (1993).
11. R. Köhrbrück, N. Stolterfoht, S. Schippers, S. Hustedt, W. Heiland, D. Lecler, J. Kemmler, and J. Bleck-Neuhaus, *Phys. Rev. A* **48**, 3731 (1993).
12. J. Bleck-Neuhaus, A. Saal, R. Page, P. Biermann, R. Köhrbrück, and N. Stolterfoht, *Phys. Rev. A* **49**, R1539 (1994).
13. J.-P. Briand, G. Giardino, G. Borsoni, M. Froment, M. Eddrief, C. Sebenne, S. Bardin, D. Schneider, J. Jin, H. Khemliche, Z. Xie, and M. Prior, *Phys. Rev. A* **54**, 4136 (1996).
14. P. Nordlander and J. C. Tully, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 990 (1988); *Surf. Sci.* **211/212**, 207 (1989); *Phys. Rev. B* **42**, 5564 (1990).

15. D. Teillet-Billy and J. P. Gauyacq, *Surf. Sci.* **239**, 343 (1990).
16. A. G. Borisov, D. Teillet-Billy, and J. P. Gauyacq, *Nucl. Instr. and Meth.* **B78**, 49 (1993).
17. А. В. Чаплик, *ЖЭТФ* **54**, 332 (1968).
18. R. K. Janev, *J. Phys. B* **7**, 1506 (1974).
19. R. K. Janev and N. N. Nedeljković, *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **18**, 915 (1985).
20. М. И. Чибисов, *ДАН СССР* **304**, 854 (1989).
21. С. Е. Куприянов, *Письма в ЖЭТФ* **5**, 245 (1967).
22. C. Fabre, M. Gross, J. M. Raimond, and S. Haroche, *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **16**, L671 (1983).
23. V. Sandogher, C. I. Sukeinik, E. A. Hinds, and S. Haroche, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 3432 (1992).
24. K. Ganesan and K. T. Taylor, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **29**, 1293 (1996).
25. L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Electrodynamics of continuous media*, Pergamon Press, Oxford, New York, (1984).
26. W. R. Smythe, *Static and Dynamic Electricity*, Second Edition, New York-Toronto-London (1950).
27. J. D. Jackson, *Classical Electrodynamics*, John Wiley & Sons, INC. New York-London (1962).
28. И. Е. Тамм, *Основы теории электричества*, Наука, Москва (1957).
29. И. В. Комаров, Л. И. Пономарев, С. Ю. Славянов, *Сфероидальные и кулоновские сфероидальные функции*, Наука, Москва (1976).
30. R. W. Hamming, *Numerical methods for scientists and engineers*, McGraw-Hill, New York (1973).
31. L. D. Landau, E. M. Lifshitz, *Quantum mechanics: non-relativistic theory*, Oxford, New York, Pergamon Press (1977).
32. А. А. Радциг, Б. М. Смирнов, *Параметры атомов и атомных ионов*, Энергоатомиздат, Москва (1986).
33. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Статистическая физика*, Наука, Москва (1964).
34. D. Pines, *Elementary excitations in solids*, W. A. Benjamin, New York (1963).
35. Ю. В. Готт, *Взаимодействие частиц с веществом в плазменных исследованиях*, Атомиздат, Москва (1978).
36. М. И. Chibisov, *Auger recombination rate of atomic ions near a metal surface*, Preprint IAE-5908/6 (1995).