

4. Многоэлектронные эффекты в полных и парциальных сечениях фотоионизации атомов и ионов.

4.1. Сечение фотоионизации многоэлектронных оболочек и гигантские резонансы

Полное сечение фотоионизации атома $\sigma(\omega)$ фотоном энергии ω выражается через матричный элемент взаимодействия фотона и атома $\langle v | \hat{M}(\omega) | i \rangle$ с помощью формулы [БЛП,АЧ]:

$$\sigma(\omega) = \frac{4\pi^2}{\omega c} \sum_{i \leq F} \int \left| \langle v | \hat{M}(\omega) | i \rangle \right|^2 \delta(\omega - E_v + E_i) dv \quad (4.1)$$

где c есть скорость света, E_i (E_v) - энергии начального (конечного) дискретных состояний.. Матричный элемент в приближениях ХФ и ПСФО имеет вид, соответственно:

$$\begin{aligned} \langle v | \hat{M}(\omega) | i \rangle &= \langle v | \hat{d} | i \rangle, \\ \langle v | \hat{M}(\omega) | i \rangle &= \langle v | \hat{D}(\omega) | i \rangle \end{aligned} \quad (4.2)$$

где $\langle v | \hat{D}(\omega) | i \rangle$ получается в результате решения уравнения (3.17). Вероятность дискретного перехода $i \rightarrow v^{(d)}$ характеризуется силой осциллятора $f_{i,v^{(d)}}$ и определяется соотношением

$$f_{i,v^{(d)}} = \frac{2}{\omega} \left| \langle v^{(d)} | \hat{M} | i \rangle \right|^2, \quad (4.2a)$$

где $v^{(d)}$ - квантовые числа дискретного перехода $i \rightarrow v^{(d)}$, энергия кванта равна $\omega = \omega_{i,v^{(d)}} = E_{v^{(d)}} - E_i$, E_i ($E_{v^{(d)}}$) - энергии начального (конечного) дискретных состояний.

Для сил осцилляторов и сечения фотоионизации справедливо правило сумм (см., к примеру [АМ,АМУ])

$$\sum_{i,v^{(d)}} f_{i,v^{(d)}} + \frac{c}{2\pi^2} \int_I^\infty \sigma(\omega) d\omega = N, \quad (4.2b)$$

где I - потенциал ионизации атома (или иона) с N электронами.

В дипольном приближении, обычно справедливом при описании фотоионизации атома, оператор \hat{d} может быть задан в форме "скорости" - \hat{d}^∇ , и "длины" - \hat{d}^r :

$$\begin{aligned} \hat{d}^\nabla &= i(\vec{e} \vec{\nabla}) \\ \hat{d}^r &= \omega(\vec{e} \vec{r}) \end{aligned}, \quad (4.3)$$

где $\vec{\nabla} = \partial/\partial\vec{r}$ и \vec{e} - вектор поляризации фотона. Дипольное приближение справедливо, если длина волны фотона много больше радиуса ионизируемой оболочки. Подробно методика расчета, проводимого с помощью пакета вычислительных программ АТОМ, изложена в книгах [1,АЧ]. Существенно, что тогда как в приближении ХФ результаты вычисления сечений в формах “длины” и “скорости” различны, для ПСФО они, как и для точных волновых функций, должны совпадать [2,3]. Поэтому расчеты проводятся нами сразу в двух формах, и по степени их совпадения делается заключение о согласованности и математической точности расчета ПСФО.

Вычисления в рамках метода ХФ и ПСФО проведены для очень большого числа атомов и ионов, имеющих либо все замкнутые оболочки - благородные газы от He до Xe, либо один электрон сверх заполненных оболочек – щелочные атомы от Li до Cs, либо одну дырку в наружной оболочке – атомы галогенов от F до I. Проводились расчеты для щелочноземельных металлов - от Be до Ba, а также для таких элементов как Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, La, Eu, Gd, Mn, Cr, N, O, Cl, B, Al, Ga, In, Tl, Pd и ряда их положительных и отрицательных ионов, а также некоторых возбужденных состояний.

Проще проводить расчеты для атомов или ионов со всеми замкнутыми электронными оболочками. Несколько сложнее обстоит дело для атомов и ионов с одним электроном сверх заполненных оболочек, либо с одной вакансией в наружной оболочке. Сравнительно просто проводятся расчеты для атомов с полузаполненными оболочками. Для их рассмотрения требуется лишь, как подробнее разъясняется далее, разделение атомных электронов на два сорта в соответствии с направлением спина – “вверх” или “вниз”, и соответствующее обобщение приближения ХФ и ПСФО на систему из частиц двух сортов. Это делает рассмотрение атомов с полузаполненными оболочками не более сложным, чем атомов с заполненными оболочками. Указанные обобщения описаны в работах [4,5]. Обычно в расчетах по исследованию роли корреляций рассматриваются наружные и промежуточные электронные оболочки.

Основная цель расчетов состояла в обнаружении сильных многоэлектронных эффектов. Для большого числа атомов и ионов достигнуто в целом очень хорошее согласие с экспериментом (см. [АМ,АЧ,6,7]). Оказалось, что процесс фотоионизации наружных np^6 , промежуточных nd^{10} , $4f^{14}$, и даже более глубоких оболочек носит коллективный характер в том смысле, что в процессе поглощения фотона существенно участвуют, по меньшей мере, все электроны ионизируемой оболочки. Расчеты показали, что для описания полных сечений фотоионизации обычно достаточно учитывать

корреляции ПСФО в рамках одной оболочки. Взаимодействие между электронами, принадлежащими различным оболочкам, проявляется в основном при определении парциальных сечений.

Последующие рисунки содержат результаты некоторых наших расчетов. В приведенных данных, как и во многих других случаях, отличие от одноэлектронного приближения ХФ велико, а в рамках ПСФО достигается вполне удовлетворительное согласие с опытом. Наиболее важным открытием в фотоионизации атома было обнаружение мощного максимума в сечении $4d^{10}$ оболочки, который получил название *гигантского резонанса*. Он проявляется в сравнительно тяжелых атомах Хе, I, Cs, Ва, La и других, а также в их одно- и двукратных ионах. Напомним, что гигантский резонанс, качественно интерпретируемый как полюс в амплитуде ПСФО $D(\omega)$ (см. (3.15)), был впервые обнаружен экспериментально почти сорок лет назад [8].

Вначале рассмотрим результаты вычислений сечений фотоионизации атомов благородных газов. На рис. 4.1 приведено сечение фотоионизации атома Не в зависимости от энергии фотона. Роль корреляций ПСФО в сечении мала, и согласие с данными эксперимента [9] очень хорошее. На рис. 4.2 изображено сечение фотоионизации Ne для всех оболочек $1s^2, 2s^2, 2p^6$. Основной вклад в полное сечение вносят $2p^6$ -электроны, для которых роль корреляций значительно больше, чем для Ne. Для внутренних $1s$ электронов в Ne, как и в He, корреляции ПСФО не играют почти никакой роли. Рис. 4.3 приводит результаты ПСФО для $3p^6$ электронов Ag и демонстрирует их очень хорошее согласие с данными опыта [10]. Роль корреляций здесь значительна – без их учета, т.е. в рамках ХФ, отличие достигает двух и более раз [АМ, АМУ, АЧ]. Рис. 4.4. изображает полное сечение фотоионизации Kr, где оно определяется в основном вкладом $4p^6$ электронов при $\omega < 7 Ry$.

Роль ПСФО корреляций значительна при $\omega < 5 Ry$ и остается вполне заметной во всем рассмотренном диапазоне энергий фотона ω , вплоть до $100 Ry$. На кривой имеются автоионизационные резонансы – дискретные возбуждения внутренних оболочек, лежащих в области сплошного спектра внешних оболочек. Рис.4.5 представляет сечение фотоионизации $3d$ электронов Kr, где роль корреляций ПСФО не очень значительна, да и само сечение не велико. Совершенно иная ситуация имеет место в Хе. На Рис.4.6 представлено сечение фотоионизации Хе, где отчетливо виден мощный почти симметричный максимум, получивший название гигантского резонанса. Его коллективная природа подробно обсуждается в книгах [АМ, АМУ]. Рис.4.7

представляет гигантский резонанс и иллюстрирует весьма хорошее согласие результатов расчета с данными эксперимента [11]. Определенный интерес представляет сечение фотоионизации однократного иона Xe^+ , позволяющего выяснить влияние удаления наружного электрона на величину и положение гигантского резонанса. Результаты для $4d$ -электронов Xe^+ представлены на рис. 4.8. Как видно, гигантский резонанс почти не изменился. Согласно результатам расчётов, минимум Купера и последующий максимум проявляются более отчетливо, чем в Xe .

Рис. 4.9 представляет результаты сечения фотоионизации для $4d$ электронов однократного иона йода I^+ . Заметим, что интерес к иоду обусловлен тем фактом, что в течение длительного времени измерения сечения фотоионизации $4d$ электронов иода приводили к значениям в три раза меньшим, чем у Xe [12]. Такой резкий скачок в величине сечения для соседних по периодической системе элементов атома и иона представлялся весьма странным, хотя были и качественные объяснения этого эффекта. Однако аккуратные ПСФО расчеты [13] показали, что сечения $4d$ электронов для Xe , I и I^+ очень близки. Последующие измерения [14] подтвердили предсказание [12].

Как видно из рис. 4.9, согласие результатов расчёта [15] и данных эксперимента [14] для $\omega < 7 Ry$ очень хорошее, однако отличие явно присутствует для $\omega > 7 Ry$, нарастая по относительной величине с ростом энергии ω . При удалении электрона из атома с заполненными оболочками ион остается в состоянии с определенным угловым моментом, равным угловому моменту ионизуемой оболочки. Для атомов с незамкнутыми оболочками ситуация иная, ион-остаток может иметь разные угловые моменты. Их относительный вклад в полное сечение на примере $4d$ оболочки I представлен на рис. 4.10. Начиная с энергии $\omega = 5 Ry$, основным становится вклад $4d^{10}$ электронов. Аналогично ведет себя и сечение $4d$ оболочки I^{++} , вычисленное методом СП ОПСФО для атома с полузаполненной оболочкой (рис.4.11). Более подробно специфика и метод расчёта сечений фотоионизации атомов с незаполненными оболочками в рамках ПСФО обсуждается в разделе 4.6.

С ростом заряда ядра Z оболочка $4d^{10}$ становится все более сильно связанной атомным ядром, и максимум ХФ сечения приближается к порогу, так что существенными оказываются эффекты перестройки, учитываемые в рамках обобщенного варианта ПСФО - ОПСФО [АМ, АМУ, АЧ], описанного в разделе 3.3. Роль перестройки ниже иллюстрируется примерами $4d^{10}$ оболочки в атомах Ba и La . В обоих случаях расчет в ОПСФО хорошо описывает экспериментальные данные. Результаты

ОПСФО для La [16] приведены на рис.4.12 вместе с данными эксперимента [17], а для Ba - на рис.4.13 [АМ,АМУ,17]. Для обоих атомов ОПСФО позволяет достичь весьма хорошего согласия с экспериментом.

Как отмечалось выше, вблизи порога ионизации внутренних оболочек на волновую функцию электрона существенное влияние оказывает Оже - распад внутренней вакансии. Сказанное иллюстрируется рис.4.14, где изображено сечение фотоионизации $1s$ электронов Ag. Как видно из сравнения результатов расчета с экспериментом [18], роль многоэлектронных корреляций, описываемых ОПСФОП (см. раздел 3.3) [19], оказывается значительной, явно исправляющей дефекты и ПСФО, и ОПСФО.

4.2. Межоболочечные взаимодействия и корреляционные максимумы и минимумы

Выше в пункте 4.1 отмечалось, что при описании полных сечений фотоионизации, как правило, достаточно учитывать лишь корреляции электронов одной ионизуемой оболочки. Это связано с тем, что полные сечения определяются вкладом так называемых “сильных” переходов электронов, влияние на которые со стороны других, “слабых”, переходов не существенно. Однако влияние “сильных” переходов на “слабые” может быть весьма значительным.

Действительно, как демонстрировалось при качественном анализе решения уравнения ПСФО (3.12), полная амплитуда фотоионизации определенной оболочки $D_H(\omega)$ может быть большой, даже если амплитуда ее прямой фотоионизации d_H мала (см. (3.16) и сопутствующие обсуждения). Как видно из (3.16), для этого нужно, чтобы имелся “сильный” переход, т.е. достаточно велика была бы амплитуда $D_B(\omega)$ (см. (3.16)) и велико взаимодействие “сильного” B и “слабого” H переходов. Как видно из (3.16) или (3.17), это взаимодействие велико, если велик матричный элемент кулоновского потенциала и мал энергетический знаменатель, т.е. близки энергии ионизации взаимодействующих оболочек $|E_{v_2}|$ и $|E_{v_4}|$.

Обычно эти переходы относятся к разным оболочкам, а потому соответствующие корреляции именуются *межоболочечными*. Важнейшая роль межоболочечных корреляций всесторонне проанализирована в обзорной работе [6]. Для того чтобы найти амплитуду фотоионизации с учетом межоболочечных корреляций, следует решить уравнение (3.17), в котором v_2 относится к оболочке со “слабым” переходом, а

в сумме по $\nu_4 \leq F$ сохраняется один или два члена с ν_4 , относящимися к оболочке с “сильным” переходом.

Впервые сильное проявление межоболочечного взаимодействия было предсказано, а затем обнаружено на эксперименте для так называемых субвалентных ns^2 оболочек атомов благородных газов - Ne, Ar, Kr и Xe. Оказалось, что сечение их фотоионизации $\sigma_{ns^2}(\omega)$ целиком определяется влиянием внешней np^6 оболочки, сечение фотоионизации которой $\sigma_{np^6}(\omega)$ велико, и переходы электронов из которой – “сильные”. На рис. 4.15 приведено сечение фотоионизации $2s$ электронов Ne, которое в рамках ПСФО почти в два раза уменьшается под действием $2p^6$ электронов. Результаты расчетов [20,21] вместе с данными опытов [22], подтверждающими теоретические предсказания для $3s^2$ оболочки Ar, приведены на рис.4.16. Видно, что под влиянием $3p^6$ электронов произошла полная коллективизация $3s^2$ электронов, сечение фотоионизации которых качественно отличается от результатов наилучшего одноэлектронного приближения. Наружная оболочка, в данном случае $3p^6$, действует как резонатор, поглощающий фотоны в определенной области частот. За счет межэлектронного взаимодействия, связывающего $3p$ и $3s$ электроны, последние и покидают атом. Сечения $\sigma_{ns^2}(\omega)$ в Kr и Xe в значительной мере определяются также и воздействием более глубокой $(n-1)d^{10}$ оболочки, а именно $3d^{10}$ в Kr и $4d^{10}$ в Xe [6,20].

Приведенный пример иллюстрирует весьма общий эффект воздействия наружных электронов на фотоионизацию внутренних. Этот эффект имеет место не только для наружных np^6 оболочек. Как показали конкретные расчеты для Pd, Xe, Cs, Ba, Hg и ряда других элементов [3,6,23,], в тяжелых атомах промежуточные $4d^{10}$ и $5d^{10}$, равно как и $4f^{14}$ оболочки ведут себя как резонаторы, радикально меняя сечения ионизации соседних p^6 и s^2 оболочек. Так, в последних под влиянием d^{10} и f^{14} электронов появляются дополнительные максимумы и минимумы, названные *интерференционными* или *корреляционными*.

Сильные многоэлектронные эффекты возникают также в сечениях фотоионизации наружных электронов под воздействием внутренних. Хорошим примером здесь служит модификация спектра дискретных возбуждений и появление автоионизационных резонансов наружных s -электронов в щелочах и щелочноземельных элементах под влиянием более глубоких электронов [3,6,23]. Влияние внутренних электронов на наружные приводит к сильным корреляционным

эффектам, а именно, к заметным уменьшениям сечений на пороге ионизации, к смещениям положения так называемых куперовских минимумов, т.е. точек, в которых дипольный матричный элемент сильного перехода проходит через нуль, и к резкому резонансному возрастанию сечений за порогом ионизации внутренней оболочки.

В тяжелых атомах, в которых главный вклад в полное сечение фотоионизации вносят сразу несколько многоэлектронных оболочек, нередко возникает ситуация, когда они все оказывают сильное влияние на ионизацию малоэлектронных оболочек. На рис.4.17 представлено сечение фотоионизации $5s^2$ оболочки Хе, полученное в приближениях ХФ и ПСФО. Учет влияния электронов наружной $5p^6$ и внутренней $4d^{10}$ оболочек привел к появлению околопорогового максимума, последующего минимума и далее, в окрестности порога $4d^{10}$ оболочки, следующего максимума. При более высоких энергиях кванта ω , примерно при $12 Ry$, $\sigma_{5s^2}(\omega)$ опять имеет максимум, правда гораздо меньший, чем при $7 Ry$. Эксперимент [10,24-26] качественно подтверждает предсказания ПСФО, однако высота предсказанного максимума около $7 Ry$ оказывается заметно больше измеренной величины. Обнаруженное отличие означает, что должны быть приняты во внимание электронные корреляции вне рамок ПСФО. Использование ОПСФО и введение так называемого *спектроскопического фактора* для $5s$ электронов позволяет (см. ниже, раздел 4.9) улучшить согласия с данными опыта [27,28], ликвидировав расхождение в окрестности главного максимума σ_{5s} , но при этом нарушив согласие на пороге.

Хорошее описание эксперимента во всем диапазоне энергии фотона – у порога и в главном максимуме – требует выхода за рамки ПСФО.

Физическая причина качественных изменений, иллюстрируемых на рис. 4.17, состоит в интерференции различных вкладов в полную амплитуду ионизации $5s$ электронов – прямого, и через виртуальное возбуждение наружных $5p^6$ и внутренних $4d^{10}$ электронов [20,21]. Качественно можно сказать, что наружная оболочка действует как резонатор, а внутренняя как рефлектор, увеличивая или уменьшая для тех или иных частот вероятность удаления $5s$ электронов из атома Хе.

Поскольку сечение фотоионизации $5s^2$ оболочки полностью потеряло черты индивидуального поведения, то уместно говорить о *коллективизации* $5s$ электронов, происходящей под влиянием окружающих $5p^6$ и $4d^{10}$ оболочек. Явление коллективизации малоэлектронных оболочек, предсказанное теоретически,

подтверждено экспериментально для целого ряда многоэлектронных атомов и их ионов. На рис.4.18 приведены результаты ПСФО расчета для $5s$ электронов положительного иона Xe^+ , результаты которых сходны с изображенным на рис. 4.17 для нейтрального Xe .

На рис. 4.19 приведены результаты расчета сечения фотоионизации $5s$ -электронов в ионе Γ^+ , качественно близкие к аналогичным результатам для Xe и Xe^+ .

Отметим, что сильные межоболочечные эффекты присущи большинству атомов периодической системы Д.И.Менделеева, а также положительным и отрицательным ионам.

Межоболочечное взаимодействие проявляется и во взаимном влиянии “сильных” переходов друг на друга. Обычно один сильный переход воздействует на другой вблизи своего порога. Чтобы учесть этот эффект в рамках ПСФО, приходится решать уравнение (3.17), включая в сумму по $v_4 \leq F$ члены, соответствующие двум, трем, и даже большему числу различных оболочек. Наиболее существенным является здесь предсказание появления максимума в сечении фотоионизации наружных оболочек под действием внутренних. Этот эффект наиболее силен, когда внутренняя оболочка - многоэлектронная. Корреляционный максимум и находящийся рядом с ним корреляционный минимум располагаются примерно при тех частотах, где и максимум сечения внутренней оболочки. Хорошим примером служит здесь $5p^6$ оболочка Xe , сечение ионизации которой приобретает значительный максимум вблизи гигантского резонанса в $4d^{10}$ оболочке под его влиянием (см. рис 4.20). Этот максимум значительно больше, чем в сечении фотоионизации $5s^2$ электронов (рис.4.17).

Оба сечения вместе, σ_{5s^2} и σ_{5p^6} , описывают рост выхода однократных ионов Xe^+ , что показано на рис.4.21 [20,29] вместе с подтверждающими данными последующих экспериментов [10].

Обсуждаемый эффект встречается во многих атомах и ионах и исследуется для многих объектов вплоть до настоящего времени. Совсем недавним примером служит обнаружение аналогичных максимумов в сечениях однократной фотоионизации положительных ионов ксенона Xe^+ (рис.4.22) [30,31] и иода Γ^+ и Γ^{++} (см. рис. 4.23, 4.24) [13-15] в окрестности порога ионизации $4d^{10}$ оболочек.

Как и любой интерференционный эффект, он может быть конструктивным и деструктивным в зависимости от относительной величины и знака складывающихся

прямой и корреляционной амплитуд. Поэтому при учете корреляций в сечении может возникать, вообще говоря, не только значительный максимум, но и минимум. Такой минимум обнаружен при энергии $\omega \approx 12Ry$ в выходе однократных ионов из Xe^+ [31].

В целом, гигантские и интерференционные резонансы, а также интерференционные минимумы есть универсальные физические эффекты, и они должны проявляться в фотоионизации не только атомов, но и любых многочастичных объектов, к примеру, молекул, кластеров, фуллеренов и т.п.

4.3. Гигантские автоионизационные резонансы

Гигантские резонансы, обсуждавшиеся в разделе 4.1, есть, как уже отмечалось выше, коллективные возбуждения электронов многоэлектронной оболочки. Существуют и другие мощные максимумы, проявляющиеся внешне в сечении фотопоглощения так же, как и гигантские резонансы, природа которых, однако, с точки зрения теории многих тел совершенно иная. Действительно, в [32] было показано, что природа наблюдаемого в эксперименте гигантского резонанса за порогом ионизации $4d^{10}$ оболочки меняется вдоль изоэлектронной последовательности от I, Xe, Cs до Eu. Как было впервые продемонстрировано в [32], наблюдаемый максимум в Eu есть автоионизационное возбуждение дискретного перехода $4d \rightarrow 4f$ с последующим его распадом за счет ионизации $4f$ оболочки. Максимум в сечении поглощения фотонов Eu есть *гигантский автоионизационный резонанс* (ГАР).

ГАР проявляются в атомах с незаполненными оболочками, в спектрах фотоионизации которых резонансы связаны с переходами электронов внутренних оболочек на вакантные места в незаполненной оболочке. Обычно эти переходы имеют большую силу осциллятора. При взаимодействии со сплошным спектром они проявляются в виде мощных максимумов в сечении фотоионизации и потому носят название гигантских автоионизационных резонансов. Для исследований ГАР метод ПСФО особенно удобен, поскольку непосредственно учитывает взаимодействие многих каналов, включая дискретные переходы [33].

ГАР были описаны и предсказаны не только в Eu, но и в его ионах, а также в Sr, Mn, Te и ряде других атомов и ионов [7,33].

Исследование резонансов в спектрах фотопоглощения La и его ионов позволило обнаружить примечательный эффект. Для нейтрального La (наружные оболочки $6s^25d$) сечение имеет вид гигантского резонанса, однако оказалось, что его природа не

является автоионизационной [34]. Появление гигантского резонанса обусловлено обычным переходом в сплошной спектр $4d \rightarrow \varepsilon f$ и описывается в рамках ПСФО. При переходе к последующим элементам или к ионам лантана [34-36] основную силу осциллятора приобретает уже дискретный переход на свободные уровни в $4f$ оболочке - $4d \rightarrow 4f$, взаимодействие которого с переходами в сплошной спектр из наружных оболочек и приводит к появлению ГАР.

Ширины ГАР на два порядка превышают ширины обычных автоионизационных резонансов. При переходе к более тяжелым атомам и ионам с достраиваемыми $4d$, $5d$ или $4f$ оболочками ширины гигантских резонансов растут из-за усиления взаимодействия между заполненными и достраиваемыми оболочками.

Отметим, что все гигантские резонансы описываются в рамках ПСФО в хорошем согласии с данными эксперимента. Однако ряд обычных автоионизационных резонансов, связанных с дискретными возбуждениями “слабых” оболочек, не удастся удовлетворительно описать в рамках этого метода. В частности, это относится к автоионизационным резонансам $3s \rightarrow np$ в сечении фотоионизации атома Ar. В этом случае оказалось необходимым принять во внимание более сложные корреляционные эффекты [37,38], учитывающие двухэлектронные возбуждения и их влияние на процесс однократной ионизации. В дальнейшем новый метод был усовершенствован, и с его помощью удалось описать обнаруженное на эксперименте весьма неожиданное изменение формы линий и ширины резонансов в ионах вдоль изоэлектронной серии Ar: в K^+ , Ca^{++} и Sc^{+3} [39]. При переходе от нейтрального атома Ar, для которого эти резонансы имеют четко выраженный минимум в сечении фотоионизации наружной $3p^6$ оболочки (“резонансы-окна”), к ионам Ca^{++} и Sc^{+3} , эти резонансы меняют свою форму и становятся похожими на обычные максимумы в сечении фотоионизации $3p^6$ оболочки. Особенно интересным оказался тот факт, что основной переход $3s \rightarrow 4p$ в Ca^{++} практически не наблюдается в спектре поглощения, в то время как последующие резонансы проявляются как хорошо выраженные острые максимумы. Используя ПСФО, метод уравнения Дайсона и многоэлектронную теорию возмущений (см. раздел 3.3), удалось показать, что обнаруженная картина связана с сильным взаимодействием между дискретным возбуждением $3s \rightarrow 4p$, переходами в сплошной спектр и двухэлектронными переходами типа $3p^3 \rightarrow 3pn_1d(s)n_2p$.

4.4. Атомы с полузаполненными оболочками

Применение теории многих тел к атомам с незамкнутыми оболочками осложняется тем фактом, что основное состояние этих объектов вырождено. Чтобы применять любой вариант теории возмущений, это вырождение должно быть снято с помощью точного учета некоторой части межэлектронного взаимодействия. Иначе члены рядов теории возмущений, которые содержат разности между энергиями в энергетических множителях (см. раздел 2.5) других, но вырожденных состояний, станут бесконечно большими. В результате учета указанной части межэлектронного взаимодействия основное состояние перестроится, и вырождение будет снято. При этом структура теории возмущений оказывается гораздо более сложной.

Однако существует одно исключение из этого общего правила, для которого подход теории многих тел может быть применен почти так же просто, как и к атомам со всеми заполненными оболочками, т.е. с невырожденным основным состоянием. Таким исключением являются атомы с полузаполненными оболочками, где, по крайней мере, одна из оболочек (с данными n и l) содержит половину возможного полного числа электронов. Известно, что к этим атомам применимо так называемое правило Хунда, которое гласит, что в такой оболочке полный спин должен иметь максимально возможное значение [ИС]. Частным случаем такого состояния является состояние, в котором проекции спина всех электронов параллельны. Так как обмен существует только между электронами с одинаковой проекцией спина, такие электроны имеют обменное взаимодействие только с электронами с такой же проекцией спина из других оболочек. Будем считать для определенности, что проекции спинов электронов в полузаполненной оболочке направлены “вверх”, тогда в итоге все электроны атома могут быть разделены на две группы различных частиц, имеющих спин, направленный “вверх” или “вниз”.

Наличие обменного взаимодействия для одних электронов и отсутствие его для других приводит к расщеплению по энергии заполненных оболочек на два уровня, отличающихся проекциями спинов электронов “вверх” \uparrow и “вниз” \downarrow . Поскольку кулоновское взаимодействие не может изменить проекцию спина и смешать состояния “вверх” \uparrow и “вниз” \downarrow , то эти заполненные уровни можно рассматривать как новые замкнутые оболочки и применять к ним сначала обычный метод ХФ, а затем и ПСФО.

Уравнения, использованные ранее для описания фотоионизации, должны быть обобщены для системы двух типов различных частиц. Так, вместо ХФ уравнения (3.1) мы имеем:

$$\left(\hat{H}_{\uparrow(\downarrow)}^{HF} + \hat{V}_{\downarrow(\uparrow)}^H\right)\varphi^{\uparrow(\downarrow)}(\vec{r}) = \varepsilon^{\uparrow(\downarrow)}\varphi^{\uparrow(\downarrow)}(\vec{r}). \quad (4.4)$$

где $\uparrow(\downarrow)$ обозначает “вверх” (“вниз”) электроны, соответственно. В уравнениях (4.4) $\hat{H}_{\uparrow(\downarrow)}^{HF}$ есть ХФ одноэлектронный гамильтониан для “вверх” (“вниз”) электронов, $V_{\downarrow(\uparrow)}^H$ есть потенциал Хартри, создаваемый “вниз” (“вверх”) электронами, $\varepsilon^{\uparrow(\downarrow)}$ и $\varphi^{\uparrow(\downarrow)}$ - энергии и волновые функции “вверх” (“вниз”) электронов.

Аналогично должны быть модифицированы уравнения ПСФО. Уравнение для амплитуды $\hat{D}(\omega)$ (3.12) обобщается следующим образом

$$\left(\hat{D}_{\uparrow}(\omega)\hat{D}_{\downarrow}(\omega)\right) = \left(\hat{d}_{\uparrow}(\omega)\hat{d}_{\downarrow}(\omega)\right) + \left(\hat{D}_{\uparrow}(\omega)\hat{D}_{\downarrow}(\omega)\right) \times \begin{pmatrix} \hat{\chi}_{\uparrow\uparrow} & 0 \\ 0 & \hat{\chi}_{\downarrow\downarrow} \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} U_{\uparrow\uparrow} & V_{\uparrow\downarrow} \\ V_{\downarrow\uparrow} & U_{\downarrow\downarrow} \end{pmatrix} \quad (4.5)$$

Таким же образом эффективное межэлектронное взаимодействие Γ может быть представлено в матричной форме, которая обобщает уравнение (3.20):

$$\begin{pmatrix} \hat{\Gamma}_{\uparrow\uparrow} & \hat{\Gamma}_{\uparrow\downarrow} \\ \hat{\Gamma}_{\downarrow\uparrow} & \hat{\Gamma}_{\downarrow\downarrow} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} U_{\uparrow\uparrow} & V_{\uparrow\downarrow} \\ V_{\downarrow\uparrow} & U_{\downarrow\downarrow} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} U_{\uparrow\uparrow} & V_{\uparrow\downarrow} \\ V_{\downarrow\uparrow} & U_{\downarrow\downarrow} \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} \hat{\chi}_{\uparrow\uparrow} & 0 \\ 0 & \hat{\chi}_{\downarrow\downarrow} \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} \hat{\Gamma}_{\uparrow\uparrow} & \hat{\Gamma}_{\uparrow\downarrow} \\ \hat{\Gamma}_{\downarrow\uparrow} & \hat{\Gamma}_{\downarrow\downarrow} \end{pmatrix}. \quad (4.6)$$

В (4.5) и (4.6) $U^{\uparrow\uparrow(\downarrow\downarrow)}$ определяется из уравнения (3.18), но только для электронов с одинаковыми проекциями спина, а $V^{\uparrow\downarrow(\downarrow\uparrow)}$ определяется из уравнения (3.8), но для электронов с противоположными проекциями спина.

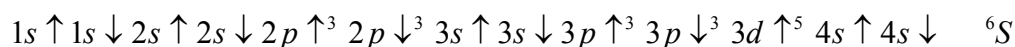
Уравнения (4.4-4.6) могут быть решены численно, так же как (3.17) и (3.20), а сечение фотоионизации определяется соотношением (4.1), где $|\hat{D}(\omega)|^2$ заменяется следующим выражением

$$\left|\langle v|\hat{D}(\omega)|i\rangle\right|^2 \rightarrow \left|\langle v|\hat{D}_{\uparrow}(\omega)|i\rangle\right|^2 + \left|\langle v|\hat{D}_{\downarrow}(\omega)|i\rangle\right|^2. \quad (4.7)$$

Интересно отметить, что расстояние между “вверх” и “вниз” уровнями с теми же квантовыми числами n и l гораздо больше, чем спин-орбитальное расщепление, за исключением тяжелых атомов. Это понятно, так как обычно обменное взаимодействие больше, чем релятивистское спин-орбитальное взаимодействие.

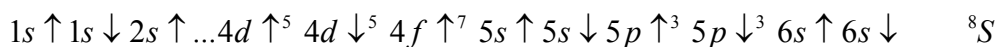
В атомах и ионах с полузаполненными оболочками особенно сильными оказываются ГАР (см. раздел 4.3). Для описания и учета многоэлектронных эффектов в этих объектах были разработаны так называемые спин - поляризованные варианты приближений ХФ и ПСФО – СП ХФ и СП ПСФО, соответственно [4,40].

На рис 4.25 приведено сечение фотоионизации $3d^5$ оболочки Mn в окрестности ГАР, полученное в рамках СП ПСФО. Электронная структура атома марганца в спин - поляризованном приближении может быть представлена в виде:



где стрелки показывают проекции электронов в соответствие с выше введенными обозначениями. Основной вклад в полное сечение Mn вносит $3d^5$ оболочка, однако в пренебрежении взаимодействием с переходами из $3p^6$ оболочки сечение фотоионизации представляет собой монотонную кривую. Учет взаимодействия этих переходов, главным образом учет влияния дискретного перехода $3p \downarrow \rightarrow 3d \downarrow$ с последующим распадом в сплошной спектр, приводит к ГАР [40] и, как видно, удовлетворительно описывает экспериментальные данные [41,42]. Аналогичные результаты получены для сечения фотоионизации атома Cr в окрестности порога ионизации $3p^6$ оболочки [4], электронная структура которого содержит две полузаполненные оболочки – $3d \uparrow^5$ и $4s \uparrow$.

Атом европия обладает $4f \uparrow^7$ полузаполненной оболочкой, и его структуру также можно представить в виде:



Основные особенности в сечении фотоионизации связаны с переходом $4d \downarrow$ электронов на вакантный $4f \downarrow$ уровень. Этот дискретный переход $4d \downarrow \rightarrow 4f \downarrow$ имеет большую силу осциллятора и при учете взаимодействия с переходами из наружных оболочек приводит к ГАР в сечениях фотоионизации нейтрального Eu и его положительных ионов. Структура ионов Eu^+ и Eu^{++} отличается от структуры Eu только удалением наружных $6s \downarrow$ и $6s \uparrow 6s \downarrow$ электронов, соответственно.

На рис.4.26 приведены результаты расчета в СП ПСФО парциальных сечений для нейтрального атома Eu вблизи $4d \uparrow \downarrow$ порогов [43] в сравнении с экспериментальными данными [44,45]. Качественное согласие очевидно, однако отличие эксперимента от теории вполне заметно. На рис. 4.27 приведены аналогичные данные для Eu^+ : расчет из [43], а экспериментальные данные как с более высоким, так и с низким разрешением – из [46]. Как и на рис. 4.26, данные опыта нормированы на расчетные сечения в точке главного максимума, и наблюдается, по меньшей мере, качественное согласие между теорией и экспериментом в окрестности ГАР. На рис. 4.28 представлены результаты расчетов для Eu^{++} для “вверх” и “вниз” переходов, соответственно.

СП ПСФО расчеты, как видно из рис. 4.26-4.28, воспроизводят и автоионизационные резонансы. Два максимума перед главным резонансом, обнаруженные на эксперименте (см. рис. 4.27), соответствуют, по-видимому, переходам с переверотом спина, весьма вероятным в таком тяжелом атоме как Eu. Этот релятивистский эффект не учитывается в СП ПСФО, хотя он мог бы быть описан в его релятивистской версии.

4.5 Корреляционные эффекты внутри спин-орбитальных дублетов

До сих пор при обсуждении влияния многоэлектронных корреляций на сечение фотоионизации пренебрегалось влиянием спин-орбитального взаимодействия – релятивистского эффекта, связывающего спин электрона s и его орбитальный момент ℓ . Это взаимодействие приводит к тому, что подболочка с данным ℓ расщепляется на два подуровня с полными моментами $j = \ell \pm 1/2$, называемыми *спин-орбитальным дублетом*. Аналогично сказывается это взаимодействие и на фотоэлектронах, которые при орбитальном моменте ℓ' могут иметь полные моменты $j' = \ell' \pm 1/2$. Поскольку волновые функции состояний с $j' = \ell' \pm 1/2$ различны, как и волновые функции с $j = \ell \pm 1/2$, соответственно отличны и амплитуды фотоионизации. Близость уровней энергии с $j = \ell \pm 1/2$ обуславливает возможность сильного взаимодействия этих электронов. Оказалось, что электронные корреляции внутри спин-орбитального дублета действительно приводят к заметным эффектам. В обсуждении этого вопроса мы следуем работе [47].

Много лет назад У. Фано опубликовал статью "Спин-орбитальное взаимодействие – малая сила с большим эффектом" [48], где было объяснено, что спин-орбитальное взаимодействие как «рычаг» ведет к значительным эффектам в атомах. Так, было продемонстрировано, что слабое спин-орбитальное взаимодействие, будучи малой релятивистской поправкой к кулоновскому потенциалу ядра, приводит к значительной поляризации фотоэлектронов [49,50]. Это открытие создало совершенно новое направление в атомной физике. Десятилетием позже было обнаружено [51,52], что эта же малая сила вызывает большие искажения в энергетической зависимости параметров углового распределения s -электронов, особенно в $5s$ Хе (см. ниже Рис. 5.3). Исследования в этом направлении существенно способствуют серьезной проверке эффективности разных вариантов теории многих тел в фотоионизации [53].

В обоих предыдущих примерах спин-орбитальной силы как «рычага» в атомах, поляризации спина фотоэлектрона и искажения углового распределения фотоэлектронов, эффект мог быть описан уже в одночастичном приближении. Конечно, корреляции электронов изменили количественно эти эффекты иногда во много раз, но все же качественно эффект существовал уже на одночастичном уровне.

Здесь мы представляем совершенно иной пример сильного эффекта, который проявляется только благодаря действию слабого спин-орбитального взаимодействия. Более того, этот новый пример отличается от предыдущих проявлений тем, что это без сомнения многочастичный, корреляционный эффект, не имеющий одночастичного аналога. Этот корреляционный эффект возникает благодаря взаимодействию подоболочек внутри дублета.

Рассматриваемый пример спин-орбитальной силы как «рычага» был обнаружен благодаря экспериментальным исследованиям [54] сечения фотоионизации $3d$ оболочки Хе, где был открыт широкий дополнительный максимум в парциальном сечении фотоионизации $3d_{5/2}$ электронов. Приведенные в [54] расчеты в многоконфигурационном приближении Дирака-Фока (МПДФ) не дали даже намека на этот вновь открытый максимум, хотя такой же теоретический подход привел к хорошему согласию для сечения фотоионизации $3d$ электронов в Кг, где дополнительный максимум и не был найден. Расчеты в МПДФ, однако, не учитывают взаимодействие между различными оболочками, в том числе подоболочками внутри спин-орбитального дублета. Именно это последнее взаимодействие приводит к возникновению эффекта.

Мы приведем здесь результаты расчетов сечений фотоионизации в рамках спин-поляризованного обобщенного ПСФО (СП ОПСФО) [АМ,АЧ] (см. Раздел 4.4), которое учитывает перестройку (релаксацию) остова и использует экспериментальные энергии порогов ионизации. Оказалось, что дополнительный максимум есть результат сильного взаимодействия между электронами, принадлежащими двум компонентам дублета $3d_{5/2}$ и $3d_{3/2}$. Этот эффект становится наблюдаемым только благодаря спин-орбитальному взаимодействию, расщепляющему уровни $3d_{5/2}$ и $3d_{3/2}$. Это открыло, как увидим ниже в Главе 5, новую область проявлений роли взаимодействия между электронами различных атомных уровней.

Обычно считалось, что для достаточно глубоких подоболочек, таких как $3d$ оболочка Хе, поправки к амплитуде одночастичной фотоионизации, учитываемые в

рамках ПСФО, не очень велики. Основными считались эффекты перестройки и/или релаксации [55]. Однако, как будет показано в Разделе 4.7, межоболочечное взаимодействие может быть существенно и при больших энергиях фотона ω , так что поправки ПСФО могут быть все же важными и для $3d$ электронов. Поэтому для учета взаимного влияния $3d_{5/2}$ и $3d_{3/2}$ уровней следует одновременно принимать во внимание и ПСФО, и перестройку, т.е. проводить расчёты в ОПСФО.

СП ОПСФО (см. Раздел 4.4) трактует электроны с проекциями спинов $+1/2$ и $-1/2$ как разные частицы без обмена между ними. Поэтому десятиэлектронная подоболочка $4d^{10}$ расщепляется на два уровня, по пять электронов в каждом. Подробное описание решения уравнений с учетом перестройки электронной оболочки после образования любой, в том числе и $3d$ дырки, дается в [АМ,АМУ,АЧ].

Однако, СП ОПСФО должно быть приспособлено к данному случаю, так как число электронов в $3d_{5/2}$ и $3d_{3/2}$ подоболочках равно соответственно, шести и четырем вместо пяти, как предполагается в подходе с электронами типа “вверх”-“вниз”. Для учета этого различия модифицируем уравнение (4.6), введя во второй член уравнения коэффициент $\eta_{u,d} = 2(2j_{n,d}+1)/N_{3d}$, где N_{3d} - число $3d$ электронов, равное десяти, а $j_{n,d} = 5/2$ ($3/2$). Это связывает уравнение для электронов типа “вверх” с $3d_{5/2}$ подоболочкой, и уравнение для электронов типа “вниз” с $3d_{3/2}$ подоболочкой. Потенциалы ионизации возьмем из эксперимента, полагая их равными 676 eV и 689 eV соответственно для $3d_{5/2}$ и $3d_{3/2}$ подоболочек Хе [56]. Второй член в уравнении типа “вверх” должен быть умножен на $4/5$, а в уравнении типа “вниз” - на $6/5$. Чтобы получить парциальные $3d_{5/2}$ и $3d_{3/2}$ сечения, которые определены квадратом модуля амплитуд “вверх” и “вниз”, их следует умножить на коэффициент $6/5$ и $4/5$, соответственно.

Результаты расчетов [47] вместе с экспериментальными данными [54] для сечения $3d_{5/2}$ и $3d_{3/2}$ подоболочек Хе представлены на рис. 4.29, из которого видно хорошее согласие теории и эксперимента. Сильная связь между каналами фотоионизации $3d_{3/2}$ и $3d_{5/2}$ подтверждается появлением второго максимума в парциальном сечении $3d_{5/2}$ подоболочки. Так как при энергии фотона около 700 eV сечение $3d_{3/2}$ заметно больше, чем $3d_{5/2}$, поэтому примешивание канала $3d_{3/2}$ к $3d_{5/2}$ значительно изменяет сечение фотоионизации последней. Изменение матричного элемента фотоионизации представлено вторым членом в уравнении (4.5). Как видно из этого уравнения, изменение матричного элемента $3d_{5/2}$ пропорционально V_{du} или $\langle 3d_{3/2}kl | 1/r_{12} | 3d_{5/2}k'l \rangle$. Этот матричный элемент очень велик, так как $3d_{5/2}$ и $3d_{3/2}$ волновые функции имеют

почти одинаковые радиальные части, что ведет к их сильному перекрытию. Эта комбинация факторов проявляется в появлении второго максимума сечения $3d_{5/2}$ подболочки. Отметим, что полное сечение фотопоглощения, которое является суммой парциальных вкладов, также находится в хорошем согласии с экспериментальными данными [54].

Обсуждаемый эффект связи внутри спин-орбитального дублета особенно сильно проявляется в случае $3d$ -электронов Хе, Cs, Ва благодаря резонансу в сечении, который появляется около каждого порога $3d_{3/2} \rightarrow kf$ и $3d_{5/2} \rightarrow kf$ каналов [53]. Из объяснения причин этого эффекта ясно, что он мог бы быть важным для любой внутренней оболочки спин-орбитального дублета. Заметим, что матричный элемент взаимодействия между компонентами спин-орбитального дублета будет *всегда* большим, так как спин-орбитальное взаимодействие производит столь малое возмущение радиальных волновых функций, что они для уровней с моментами $j = l \pm 1/2$ почти идентичны. Это справедливо и для ионов, а также молекул, кластеров и других многоатомных образований.

Итак, видно, что взаимодействие между каналами фотоионизации спин-орбитальных дублетов приводит к заметным для Хе и очень большим для Ва (рис 4.30) и Cs (рис 4.31) изменениям в парциальных сечениях. Это пример действия спин-орбитального "рычага" без одночастичного аналога, где "рычаг" позволяет открыть новую область действия межэлектронных корреляций.

Общность этого эффекта для многих атомов в периодической системе элементов Менделеева, их ионов, а также молекул, кластеров и конденсированного вещества, особенно при фотопоглощении внутренних оболочек составляющих их атомов, не вызывает сомнений. Важно заметить, что идея описанного эффекта универсальна. В сущности, нужно любое воздействие, разрушающее вырождение среди электронов определенной многоэлектронной оболочки, ее расщепление на уровни и подуровни, которые неизбежно, вследствие близости, сильно взаимодействуют между собой.

Электрические и магнитные статические поля, отличные от спин-орбитального взаимодействия, также могут устранить это вырождение. Их роль могут играть молекулярное или кристаллическое поля. Поэтому есть основание предполагать, что эффекты, подобные взаимодействию спин-орбитального дублета, будут присущи многим физическим системам, к примеру, атомам в твердом теле. Сходный эффект для молекулы H_2 будет рассмотрен в разделе 9.2.

Заметим, что приведенные расчеты имели целью качественно объяснить наблюдаемое явление взаимодействия внутри спин-орбитального дублета. Для достижения более высокой точности, желательно проведение полностью релятивистских расчетов в рамках релятивистской версии ПСФО – РПСФО [57]. Такие расчеты были проведены для Хе [58] и дали результаты, незначительно отличающиеся от приведенных выше в данном разделе.

4.6 Атомы с незамкнутыми оболочками

Метод ПСФО был развит в основном для атомов с заполненными оболочками, то есть для систем с нулевыми полным угловым моментом и спином в основном состоянии. В разделе 4.4 был развит подход, позволяющий исследовать атомы и ионы с полузаполненными оболочками практически столь же последовательно, как и с полностью заполненными. В работе [59] было предложено обобщение ПСФО для атомов с незаполненными оболочками, и с его помощью рассчитано сечение фотоионизации $3p^5$ оболочки атома Cl. Появившиеся гораздо позже результаты измерений [60] оказались в хорошем согласии с расчетом в ПСФО.

Для рассмотрения атома с одной незаполненной оболочкой $(n_1 l_1)^N$, характеризуемого квантовыми числами $LSM_L M_S$, в работе [59] было предложено ввести операторы рождения и уничтожения частично-дырочных пар с определенными значениями этих квантовых чисел. С их помощью было получено выражение для дипольного матричного элемента

$$\begin{aligned} \langle L_1 S_1 M_L^1 M_S^1 | d | L S M_L M_S \rangle = \\ (-1)^{L_1 - M_L^1} \begin{pmatrix} L_1 & 1 & L \\ -M_L^1 & 0 & M_L \end{pmatrix} \langle L' S'; l_2 L_1 S_1 \| d \| L S \rangle \end{aligned} \quad (4.8)$$

где приведенный матричный элемент определяется формулой

$$\begin{aligned} \langle L' S'; l_2 L_1 S_1 \| d \| L S \rangle = \delta_{SS_1} \sqrt{N[L, L_1, l_1, l_2]} \left(l_1^{N-1} L' S', l_1 \| l_1^N L S \right) \\ \times (-1)^{l_1 + l_2 + L_1 + L + 1} \begin{Bmatrix} L & 1 & L_1 \\ l_2 & L' & l_1 \end{Bmatrix} \begin{pmatrix} l_1 & 1 & l_2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \int_0^\infty P_{n_2 l_2}^P(r) P_{n_1 l_1}^P(r) r dr. \end{aligned} \quad (4.9)$$

Здесь $[L]=2L+1$, и $\left(l_1^{N-1} L' S', l_1 \| l_1^N L S \right)$ - генеалогические коэффициенты. Кулоновские матричные элементы выражаются аналогичным образом

$$\begin{aligned} & \langle L_1 S_1 M_L^1 M_S^1 | U | L_2 S_2 M_L^2 M_S^2 \rangle = \\ & \delta_{L_1 L_2} \delta_{S_1 S_2} \delta_{M_L^1 M_L^2} \delta_{M_S^1 M_S^2} \langle v_1; L' S', l_2 L_1 S_1 \| U \| L'' S'', l_3 L_1 S_1; v_1 \rangle, \end{aligned} \quad (4.10)$$

где

$$\begin{aligned} & \langle v_1; L' S', l_2 L_1 S_1 \| U \| L'' S'', l_3 L_1 S_1; v_1 \rangle = \sum_{l, L, S} N[l, L, L_1] (-1)^{l+l_2+l'+L''} \\ & \times \begin{Bmatrix} L & l & L_1 \\ l_2 & L' & l_1 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} L & l & L_1 \\ l_3 & L'' & l_1 \end{Bmatrix} (l_1^{N-1} L' S', l_1 | l_1^N L S) (l_1^N L S | l_1^{N-1} L'' S'', l_1 | j) \\ & \times \left[\langle v_1 v_2 \| V_l \| v_3 v_1 \rangle \delta_{SS_1} - \frac{[L, S]}{[L', S']} \delta_{S'S''} \sum_{l'} (-1)^{l+l'} \begin{Bmatrix} l_1 & l & l_2 \\ l_3 & l' & l_1 \end{Bmatrix} \langle v_1 v_2 \| V_{l'} \| v_1 v_3 \rangle \right], \end{aligned} \quad (4.11)$$

$$\begin{aligned} & \langle v_1 v_2 \| V_l \| v_3 v_4 \rangle = \sqrt{[l_1, l_2, l_3, l_4]} \begin{pmatrix} l_1 & 1 & l_2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_3 & 1 & l_4 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\ & \int_0^\infty dr_2 \int_0^\infty dr_1 P_{v_4}(r_1) P_{v_3}(r_1) \frac{r_1^l}{r_1^{l+1}} P_{v_2}(r_2) P_{v_1}(r_2), \end{aligned} \quad (4.12)$$

и $v_i \equiv n_i l_i$. В случае заполненной оболочки $L = S = 0$, $l = L_1$, и выражение (4.11) переходит в обычное выражение для кулоновского матричного элемента в атомах с заполненными оболочками. Важно отметить, что в полученном нами определении (4.11) имеется суммирование по термам основной конфигурации LS , а также по моменту l кулоновского взаимодействия, отсутствующие в атомах с заполненными оболочками.

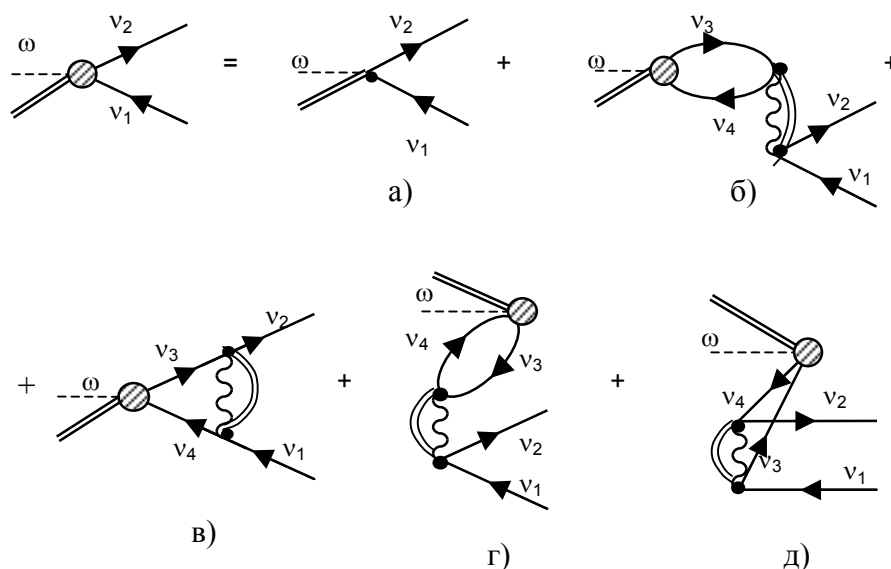
Уравнение ПСФО записывается по аналогии с (3.17) в следующем виде

$$\begin{aligned} & \langle L' S', l_2 L_1 S_1 \| D(\omega) \| LS \rangle = \langle L' S', l_2 L_1 S_1 \| d \| LS \rangle + \\ & \sum_{L'', S''} \sum_{v_3 > F} \left[\frac{\langle L' S', l_2 L_1 S_1 \| d \| LS \rangle \langle v_1; L' S', l_2 L_1 S_1 \| U \| L'' S'', l_3 L_1 S_1; v_1 \rangle}{[L_1] (\omega - \varepsilon_3 + \varepsilon_1 + i\delta)} - \right. \\ & \left. \frac{\langle LS \| d \| L'' S'', l_3 L_1 S_1 \rangle \langle L'' S'', l_3 L_1 S_1; L' S', l_2 L_1 S_1 \| U \| v_1; v_1 \rangle}{[L_1] (\omega + \varepsilon_3 - \varepsilon_1)} \right] \end{aligned} \quad (4.13)$$

В случае атома с заполненными оболочками это уравнение совпадает с обычным уравнением ПСФО (3.17).

Графически уравнение (4.13) можно изобразить следующим образом. Вначале имелись атом в основном состоянии (который будем изображать двойной линией) и квант, изображаемый пунктирной линией. Каждая из этих подсистем характеризовалась определенным полным моментом и спином. После поглощения кванта атом перешел в возбужденное состояние, характеризующееся новыми значениями полного момента и спина, которые в дальнейшем сохраняются в силу замкнутости системы. Это возбужденное состояние представляет собой частично-дырочную пару,

которая изображается, как обычно, сплошными линиями. При взаимодействии частицы с дыркой эта пара схлопывается, возвращая атом в состояние с основной конфигурацией, характеризуемой квантовыми числами LS , с выделением виртуального кулоновского «кванта» с моментом l . Квантовые числа LS и l относятся теперь к частям полной системы и поэтому не являются сохраняющимися. По ним производится суммирование при условии, что полный момент и спин системы L_1S_1 сохраняются. Изображая кулоновский «квант», как и ранее, волнистой линией, мы приходим к графическому представлению уравнения (4.13), приведенному ниже в (4.14)



(4.14)

Для атома с заполненными оболочками все квантовые числа основного состояния равны нулю, поэтому нет необходимости изображать его графически. Опуская двойную линию, мы возвращаемся к обычным диаграммам. Суммирование по квантовым числам LS и l является основным отличием рассмотренного выше метода от метода, предложенного в работе [61].

Как и для атомов с заполненными оболочками, суммирование графиков «вперед по времени» при фиксированных значениях квантовых чисел дырки, которые содержат расходящиеся кулоновские матричные элементы, осуществляется путем переопределения волновых функций возбужденных состояний.

Изложенный выше метод был применен для расчета сечения фотоионизации наружной $3p^5$ оболочки атома хлора. Полное сечение ионизации приведено на рис. 4.32. Оно находится в сравнительно хорошем согласии с экспериментом [60],

выполненным через много лет после публикации расчета. Аналогичный расчет был выполнен также для $4d^{10}$ подоболочки атома I [62]. Хотя экспериментальных данных для атома иода нет, недавно было измерено сечение фотоионизации $4d^{10}$ подоболочки отрицательного иона иода. Влияние дополнительного электрона в Γ на $4d^{10}$ подоболочку не может быть существенным, поэтому на рис. 4.33 мы сравниваем результаты нашего расчета с экспериментальным сечением $4d^{10}$ подоболочки Γ [63]. И в этом случае согласие с экспериментом хорошее.

4.7 Электронные корреляции при высоких энергиях в рамках ПСФО.

Выражение для сечения фотоионизации электронов, движущихся в чистом кулоновском поле, впервые было получено более чем 70 лет тому назад [64]. Из общей формулы следовало, что для нерелятивистски высокой энергии $\omega \rightarrow \infty$ (т.е. $I \ll \omega \ll c^2$), сечение фотоионизации атомного электрона, находящегося в состоянии nl , $\sigma_{nl}(\omega)$, может быть записано как [65]

$$\sigma_{nl}(\omega) = \frac{C_{nl}}{\omega^{7/2+l}}. \quad (4.15)$$

Эта же зависимость получается из (4.1) если $\langle v |$ заменить плоской волной, а $|i\rangle$ состояние считать кулоновской функцией [ЛЛ]. Уравнение (4.15) широко использовалось для оценки вклада в сечение фотоионизации от области высоких энергий $\omega \rightarrow \infty$, так как считалось, что в этом случае одночастичный результат должен быть достаточно точным [66-69].

Отметим, что в рамках дипольного приближения сечение для отдельной оболочке $\sigma_{nl}(\omega)$ приближенно подчиняется правилу сумм Томаса-Райхе-Куна (4.2б) (см. к примеру [АМ, АМУ])

$$\sum_{n'l'} f_{nl \rightarrow n'l'} + \frac{c}{2\pi^2} \int_{I_{nl}}^{\infty} \sigma_{nl}(\omega) d\omega \approx N_{nl}, \quad (4.16)$$

где f – силы осцилляторов дискретных переходов (4.2а), N_{nl} – число электронов в nl -оболочке. Сумма берется по всем дискретным переходам (включая переходы на лежащие ниже nl атомные уровни), а интеграл берется в области ω от потенциала ионизации nl оболочке до ∞ .

В разделах 4.1, 4.2 была продемонстрирована важная роль электронных корреляций в атомной фотоионизации, особенно в пороговых областях, приводящая к

гигантским резонансам, интерференционным максимумам и корреляционным минимумам (см. [АМ,АМУ]). Однако многочастичные эффекты, связанные с межэлектронным взаимодействием в сечениях фотоионизации при больших энергиях кванта $\omega \rightarrow \infty$ ранее не были рассмотрены [АЧ]. С качественной точки зрения, пренебрежение корреляциями при $\omega \rightarrow \infty$ есть следствие естественного предположения, что многочастичные корреляции становятся значительно менее важными, когда энергии фотона и фотоэлектрона растут, существенно превышая энергию межэлектронного взаимодействия.

Однако прямые расчеты в рамках ПСФО демонстрируют, что межэлектронное взаимодействие остается важным даже при высокой энергии [70-72]. Конкретно это было показано для сечений фотоионизации $2s$ и $2p$ оболочек Ne. Неожиданно, однако лишь на первый взгляд, оказалось, что взаимодействие $2s$ и $2p$ электронов заметно проявляется в полном сечении фотоионизации $2p$ оболочки и в угловом распределении фотоэлектронов вплоть до энергий порядка 1 keV .

Сильные эффекты межоболочечного взаимодействия в атомной фотоионизации известны уже давно [73], более тридцати лет, но обычно полагалось, что они имеют место в основном в пороговых областях, т.е. при небольшой энергии фотоэлектронов. Наиболее впечатляющим примером является сечение $5s^2$ подоболочки Xe, поведение которой в пороговой области драматически меняется благодаря взаимодействию с соседними $5p^6$ и $4d^{10}$ электронами, проявляясь в коллективизации $5s^2$ электронов, иллюстрируемой рис. 4.17. Однако в околороговой области эффект влияния $5s^2$ на фотоионизацию $5p^6$ и $4d^{10}$ оказался пренебрежимо малым.

В этом разделе, следуя работе [74], будет показано, что при $\omega \rightarrow \infty$ ситуация меняется на противоположную, а именно, обнаруживается сильное влияние s -электронов на сечение фотоионизации подоболочек с $l \neq 0$. Оно возникает вследствие двух факторов: во-первых, в одночастичном приближении сечение фотоионизации $\sigma_{ns}(\omega)$ падает с ростом ω медленнее, чем $\sigma_{nl}(\omega)$ для $l \neq 0$; во-вторых, амплитуда межоболочечного взаимодействия, представляющая квазиупругое рассеяние s -вакансии с переходом в близкую по энергии вакансию с $l \neq 0$, является почти независимой от ω при высоких энергиях фотона ω .

Рассмотрим теперь процесс фотоионизации при высоких энергиях фотонов ω . Будем считать атомные электроны нерелятивистскими ($\omega \ll c^2$) при $\omega \gg I_{nl}$.

Последнее неравенство означает, что энергия фотона приблизительно равна энергии фотоэлектрона, $\omega \approx \varepsilon$. Так как энергия покоя электрона равна 511 keV , энергии фотона ограничены условием $\omega \leq 50 \text{ keV}$, что в действительности совсем не является ограничением с точки зрения атомной физики: 50 keV достаточно близко к асимптотическому пределу для большинства оболочек большинства атомов системы элементов Менделеева. Поэтому поведение сечений фотоионизации оболочек при высокой энергии представляет собой не только чисто теоретический, но и практический интерес, поскольку оно описывает убывание полных сечений и может быть проверено на эксперименте. Поведение $\sigma_{nl}(\omega)$ важно и в связи с расчетом атомных и молекулярных характеристик, использующих правила сумм [75], что требует знания распределения сил осцилляторов и сечений фотоионизации от наименьших возбуждений до бесконечной энергии. Действительно, недавние расчеты [76] правила сумм в He показали, что $\approx 40\%$ от одного из правил сумм появляется за счет области $\omega > 8 \text{ keV}$, и что знание асимптотической формы сечения требуется для получения этого вклада.

Диаграмма (3.19а) представляет амплитуду фотоионизации в низшем порядке $d_{iv}(\omega)$, а поправки первого порядка, сумму которых обозначим как $\Delta D_{iv}^{(2)}(\omega)$, представлены диаграммами (2.66) и (2.67). Последние совпадают с (3.19б-д), если в них заштрихованный блок точной амплитуды фотопоглощения заменить точкой – его одноэлектронным значением. При $\omega \rightarrow \infty$ можно заведомо ограничиться лишь диаграммами ”вперед во времени“ (3.19б.в). Для удобства повторим соответствующие диаграммы здесь

$$(4.17)$$

Аналитически матричные элементы даются уравнением

$$d_{iv}(\omega) \equiv \langle v | \vec{e} \vec{d} | i \rangle, \quad (4.18)$$

для диаграммы (4.17а), и выражением

$$\Delta D_{iv}^{(2)}(\omega) = \sum_{j \leq F, v' > F} \frac{\langle v' | \vec{e} \vec{d} | i \rangle \left[\langle v j | \hat{V} | i v' \rangle - \langle v j | \hat{V} | v' i \rangle \right]}{\varepsilon_j - \varepsilon_{v'} + \omega + i\delta} \Bigg|_{\delta \rightarrow 0} \quad (4.19)$$

где первый и второй члены в квадратных скобках соответствуют диаграммам (4.17б) и (4.17в) в первом порядке по межэлектронному взаимодействию V . Обозначения здесь такие же, как в (3.17). Энергетический знаменатель содержит ε_j и $\varepsilon_{\nu'}$, которые являются хартри-фоковскими энергиями состояний j и ν' . Уравнение (4.19) получается из (3.17), если справа в (3.17) под знаком суммы ограничиться низшим приближением, заменив амплитуду $\langle \nu_3 | \hat{D}(\omega) | \nu_4 \rangle$ на $\langle \nu' | \hat{d} | j \rangle$.

Рассмотрим теперь высокоэнергетический (но нерелятивистский) предел $\omega \rightarrow \infty$ амплитуды фотоионизации. В этом пределе волновая функция вылетающего электрона и электрона в виртуальных высокоэнергетических состояниях может быть взята в виде плоской волны. Для низкоэнергетических промежуточных состояний можно также использовать плоские волны, поскольку вклад этих состояний очень мал при больших энергиях ω из-за большой величины энергетического знаменателя. Заметим, что в пределе $\omega \rightarrow \infty$ плоские волны дают правильный результат для сечений фотоионизации ns состояний. Для состояний nl с $l \neq 0$ они дают правильную энергетическую зависимость, но коэффициент C_{nl} меняется при учете отличия волновой функции фотоэлектрона от плоской волны [77]. Однако так как нас интересует только асимптотическое поведение, такое приближение является оправданным.

Покажем, что амплитуда фотоионизации $i = nl$ электронов при $l \neq 0$ изменяется с учетом влияния ns амплитуды особенно сильно при $\omega \rightarrow \infty$. Если дипольный оператор \hat{d} берется в форме скорости, $\hat{d} = i\vec{e}\vec{\nabla}$, имеем для высокоэнергетической одночастичной амплитуды фотоионизации для np -электронов [АМУ, 74]

$$d_{np \rightarrow \varepsilon \vec{k}} = (\vec{e} \vec{k}) \tilde{\varphi}_{np}(\vec{k}) = (\vec{e} \vec{k}) \frac{4\pi Z}{k^4} \hat{k} \nabla \varphi_{np}(\vec{r}) \Big|_{\vec{r}=0} \quad (4.20)$$

где \vec{e} – вектор поляризации фотона, $\varepsilon = k^2/2$, \vec{k} – единичный вектор в направлении волнового вектора фотона \vec{k} , Z – заряд ядра, $\varphi_{np}(\vec{r})$ есть одночастичная волновая функция начального состояния ионизируемого электрона, $i = np$, а $\tilde{\varphi}_{np}(\vec{k})$ есть Фурье-образ функции $\varphi_{np}(\vec{r})$. В уравнении (4.20) явно учтено, что плоские волны нормированы на единицу. Поэтому в выражении для сечения, где квадрат модуля матричного элемента умножается на плотность состояний, $\sim 1/k$, вместе с обычным

коэффициентом – энергией фотона ω . Это приводит к зависимости сечения от ω как $\sim \omega/k^{11}$, которое в пределе $\omega \rightarrow \infty$ зависит от энергии фотона как $\sim 1/\omega^{9/2}$.

Легко можно показать, что вклад (4.17б) в $\Delta D_{if}^{(2)}(\omega)$ падает с увеличением k гораздо быстрее, чем низший порядок $d_{np \rightarrow \epsilon \bar{k}}$, определяемый формулой (4.20). Это есть прямое следствие того очевидного факта, что для дальнедействующего и относительно слабого межэлектронного кулоновского взаимодействия трудно передать большую энергию ω . Математически это проявляется при высокой энергии ω в малом значении матричного элемента $\langle vj | \hat{V} | iv' \rangle$, входящего в уравнение (4.19).

Ситуация для вклада (4.17в) качественно другая, так как этот матричный элемент не требует большой передачи энергии через кулоновское взаимодействие, или, математически, матричный элемент $\langle vj | \hat{V} | v'i \rangle$ может быть большим даже при $\omega \rightarrow \infty$. В результате, оставляя в выражении для $\Delta D_{if}^{(2)}(\omega)$ только один член в сумме по j ($j = n's$) и разбивая ее на реальную и мнимую части, получаем

$$\Delta D_{np \rightarrow \epsilon \bar{k}}^{(2)}(\omega) = Re \Delta D_{np \rightarrow \epsilon \bar{k}}^{(2)}(\omega) + i Im \Delta D_{np \rightarrow \epsilon \bar{k}}^{(2)}(\omega), \quad (4.21)$$

где

$$Re \Delta D_{np \rightarrow \epsilon \bar{k}}^{(2)}(\omega) = P \int (\bar{e}\bar{k}) \frac{\tilde{\varphi}_{n's}(\bar{k})}{k^2 - k'^2} \frac{4\pi}{|\bar{k} - \bar{k}'|^2} \langle n's | \exp[i(\bar{k} - \bar{k}')\bar{r}] | np \rangle \frac{d\bar{k}'}{(2\pi)^3} \quad (4.22)$$

$$Im \Delta D_{np \rightarrow \epsilon \bar{k}}^{(2)}(\omega) = \int (\bar{e}\bar{k}) \tilde{\varphi}_{n's}(\bar{k}) \frac{4\pi}{|\bar{k} - \bar{k}'|^2} \langle n's | \exp[i(\bar{k} - \bar{k}')\bar{r}] | np \rangle \delta(k^2 - k'^2) \frac{d\bar{k}'}{(2\pi)^3}, \quad (4.23)$$

и P обозначает главное значение интеграла.

Чтобы оценить вклады выражений (4.22) и (4.23), нужно иметь в виду, что Фурье-образы одноэлектронных волновых функций быстро уменьшаются, по крайней мере, как $1/k^4$, с увеличением k . Это позволяет нам определить значения k' , которые дают максимальный вклад в уравнение (4.22). Легко показать, что малые значения $k' \leq \alpha$, где α – средний момент атомного электрона, не вносят существенного вклада. Наиболее важные значения - это $k \sim k'$, для которых $|\bar{k} - \bar{k}'| \sim \alpha$. Тогда, если $|\bar{k} - \bar{k}'| \sim \alpha \ll k$, уравнение (4.22) может быть разложено по обратным степеням k , с сохранением членов только низшего порядка по $1/k$. В результате для $Re \Delta D_{np \rightarrow \epsilon \bar{k}}^{(2)}(\omega)$ получаем следующее выражение

$$Re \Delta D_{np \rightarrow \epsilon \vec{k}}^{(2)}(\omega) \sim (\vec{\epsilon} \vec{k}) \left[\tilde{\varphi}_{n's}(\vec{k}) \right] \frac{1}{k} \int_0^\infty \frac{dq}{q} \langle n's || j_l(qr) || np \rangle, \quad (4.24)$$

где $\langle n's || j_l(qr) || np \rangle$ есть приведенный матричный элемент от сферической функции Бесселя $j_l(qr)$ с $q = |\vec{k} - \vec{k}'|$. В уравнении (4.24) интеграл по q не зависит от k , и $\tilde{\varphi}_{n's}(\vec{k})/k$ имеет тот же порядок по степени $1/k$, что и $\tilde{\varphi}_{np}(\vec{k})$. Поэтому член $Re \Delta D_{np \rightarrow \epsilon \vec{k}}^{(2)}(\omega)$ того же порядка по обратным степеням k , что и амплитуда низшего порядка $d_{np \rightarrow \epsilon \vec{k}}$ в уравнении (4.20). Это ведет к неисчезающей поправке к одночастичной амплитуде в пределе $\omega \rightarrow \infty$ для амплитуды фотоионизации p – состояния.

Вклад $Im \Delta D_{np \rightarrow \epsilon \vec{k}}^{(2)}(\omega)$ на степень $1/k$ меньше. Действительно, используя то же разложение по степеням $1/k$, что и при оценке $Re \Delta D_{np \rightarrow \epsilon \vec{k}}^{(2)}(\omega)$, приведшее к (4.24), получаем

$$Im \Delta D_{np \rightarrow \epsilon \vec{k}}^{(2)}(\omega) \sim (\vec{\epsilon} \vec{k}) \left[\tilde{\varphi}_{n's}(\vec{k}) \right] \frac{1}{k^2} \int_0^\infty dq \langle n's || j_l(qr) || np \rangle. \quad (4.25)$$

Сравнение уравнений (4.24) и (4.25) подтверждает приведенное выше утверждение о том, что для p – электронов основная поправка к дипольной амплитуде при $\omega \rightarrow \infty$ есть реальная часть полного вклада поправок второго порядка, обусловленных электронными корреляциями $Re \Delta D_{np \rightarrow \epsilon \vec{k}}^{(2)}(\omega)$.

Известно, что для фотоионизации $i = nl$ электронов с $l > 1$, нерелятивистская одночастичная амплитуда при $\omega \rightarrow \infty$ ведет себя как [78,79]:

$$d_{np \rightarrow \epsilon \vec{k}} = (\vec{\epsilon} \vec{k}) \frac{1}{k^{3+l}} \quad (4.26)$$

Вклад $\Delta D_{if}^{(2)}(\omega)$ как функции k может быть оценен способом, подобным применённому выше при рассмотрении фотоионизации np – уровней, что приводит к соотношению

$$\Delta D_{if}^{(2)}(\omega) \approx (\vec{\epsilon} \vec{k}) \left[\tilde{\varphi}_{np}(\vec{k}) \right] \frac{1}{k} a_{n's, nl} i^{(l-1)}, \quad (4.27)$$

где $a_{n's, nl}$ не зависит от k . Заметим, что основной член в разложении по степеням $1/k$ является или реальным, или мнимым, в зависимости от l . Коэффициент $a_{n's, nl}$ определяется соотношением

$$a_{n's, nl} \approx \int_0^\infty \frac{dq}{q} \langle n's \| j_l(qr) \| np \rangle. \quad (4.28)$$

Таким образом, при фотоионизации nl –состояния с $l = 2$ вклад $\Delta D_{if}^{(2)}(\omega)$ начинает доминировать над вкладом низшего порядка, $d_{np \rightarrow \epsilon \bar{k}}$, при достаточно больших энергиях ω . Поэтому, при $\omega \rightarrow \infty$ сечение оболочек с $l \geq 2$ просто пропорционально $|\Delta D_{if}^{(2)}(\omega)|^2$. Это означает, что сечение для $l \geq 2$ убывает с ростом ω как $1/\omega^{9/2}$, а не как $1/\omega^{7/2+l}$, что должно быть в одночастичном приближении.

Из уравнения (4.27) для сечения фотоионизации оболочек с $l > 1$ получается следующее выражение

$$\sigma_{nl}(\omega) = \sum_{n' < F} \sigma_{n's}(\omega) \frac{1}{\omega} g_{n's, nl}, \quad (4.29)$$

где $g_{n's, nl} = a_{n's, nl}^2$ и суммирование по $n' < F$ включает вклады всех занятых $n's$ оболочек.

Остановимся на физической интерпретации полученных результатов. Качественно амплитуда, представленная диаграммой (4.17в), описывает двухступенчатый процесс. Первый шаг есть поглощение фотона с энергией, переданной фотоэлектрону v' , с созданием вакансии j . Затем появляющийся фотоэлектрон участвует в процессе квазиупругого рассеяния, в результате которого фотоэлектрон из v' переходит в состояние v , и вакансия j - в состояние i . Поэтому вклад процесса, изображенного соотношением (4.17б), в фотоионизацию подоболочки i может быть представлен как произведение сечения фотоионизации подоболочки j на вероятность квазиупругого рассеяния, сопровождающегося переходом вакансии j в i , в согласии с описанным уравнением (4.29) для случая $i = nl$ и $j = n's$.

Интересно выяснить относительный вклад различных промежуточных $n's$ состояний. Ответ становится ясным из уравнений (4.28) и (4.29), из которых видно, что наибольший вклад возникает там, где nl и $n's$ состояния имеют большое перекрытие. Так как радиальная часть волновой функции определяется в основном главным квантовым числом, то наибольший вклад получаем для состояний с одинаковыми главными квантовыми числами $n = n'$. Это было ясно показано в численных расчётах для случая неона [70], где $2p$ сечение оказывается под сильным воздействием $2s$ электронов при энергиях $\omega > 1\text{Kev}$, но не $1s$ электронов.

Нужно подчеркнуть, однако, что амплитуды фотоионизации, изображенные в виде диаграмм (4.17), не являются единственными, дающими вклад $\sim 1/\omega^{9/2}$ в пределе больших энергий $\omega \rightarrow \infty$ для оболочек с $l \neq 0$. Сюда входят и сателлитные переходы, в которых один (или более) электронов возбуждаются одновременно с ионизацией. Их вклад такой же, как процессов, изображённых на диаграммах (4.17а) и (4.17б), хотя с существенно меньшей амплитудой, что обычно для сателлитных переходов. Аналогично, амплитуды более высокого порядка, которые включают создание электрон-дырочной пары, связанной кулоновским взаимодействием с вакансиями i и j (4.17в), могут вносить вклад, по зависимости от ω подобный диаграмме (4.17в), хотя опять гораздо меньший по величине. Все другие вклады в амплитуды перехода убывают гораздо быстрее, чем $\sim 1/\omega^{9/2}$.

Отметим также, что качественное изменение нерелятивистских амплитуд фотоионизации при $\omega \rightarrow \infty$ не только влияет на парциальные сечения фотоионизации, но также на любые зависящие от дипольных (да и квадрупольных) амплитуд характеристики процессов фотоионизации. Это включает дифференциальные сечения, т.е. угловую анизотропию и параметры спиновой поляризации фотоэлектронов, которые будут обсуждаться в Главе 5.

Таким образом, показано, что благодаря связи nl ($l \neq 0$) и $n's$ электронов, в нерелятивистском приближении сечение фотоионизации при $\omega \rightarrow \infty$ любой подоболочки атома или иона с $l \neq 0$ уменьшается как $1/\omega^{9/2}$ вместо $1/\omega^{7/2+l}$, что является характерной зависимостью в одночастичной картине. Этот эффект является наиболее значительным для $n = n'$, благодаря сильному перекрытию соответствующих волновых функций. Отметим также, что если начальное состояние атома «приготовить» таким необычным способом, что s -электроны в нём не присутствовали бы, описанный эффект не будет иметь места в виде, описанном выше. Однако межэлектронное взаимодействие в пределе $\omega \rightarrow \infty$ всё же проявилось бы. Согласно приведенному выше анализу, если $l > 0$ есть наименьший орбитальный угловой момент любой подоболочки атома, сечение $\sigma_{nl}(\omega)$ будет убывать как $1/\omega^{7/2+l}$, тогда как для всех подоболочек с более высоким угловым моментом сечения при $\omega \rightarrow \infty$ должно убывать как $1/\omega^{9/2+l}$.

Поскольку мы рассматриваем область $\omega \rightarrow \infty$, хотя и имеем в виду, что $I \ll \omega \ll c^2$, целесообразно оценить и роль релятивистских эффектов.

Оценим вклад поправок, возникающих при выходе за пределы нерелятивистского (без учёта запаздывания) дипольного приближения. Для атомов с небольшим и промежуточным зарядом ядра Z , ($Z\alpha < 1$) главная не исчезающая релятивистская поправка для фотоионизации nd электронов, например, дается следующим выражением

$$\Delta\sigma_{nd}^R(\omega) \approx \sigma_{nd} \frac{\omega}{c^2}, \quad (4.30)$$

где $\sigma_{nd}(\omega)$ есть сечение фотоионизации nd – электронов в дипольном приближении. Однако, как видно из уравнения (4.29), поправка, вызванная межэлектронным взаимодействием, определяется соотношением

$$\Delta\sigma_{nd}^{IE}(\omega) \approx \sigma_{nd} \frac{\omega}{V_{ns,nd}}, \quad (4.31)$$

где $V_{ns,nd}$ есть матричный элемент взаимодействия между ns и nd –электронами. Сравнивая выражения (4.30) и (4.22), видим, что, так как $V_{ns,nd}$ порядка (или меньше) энергии связи ns электрона, то $\Delta\sigma_{nd}^{IE}(\omega) \gg \Delta\sigma_{nd}^R(\omega)$, если $\omega \ll c^2$. Поэтому ожидается, что нерелятивистское асимптотическое поведение будет доминировать по крайней мере до $\omega \leq 50 \text{ keV}$ для низких и промежуточных значений Z . Однако, переходя к полностью релятивистскому случаю, с учётом полного мультипольного разложения, которое соответствует более высокой энергии $\omega \geq c^2$, в пределе все сечения убывают как $1/\omega$ [БЛП], так что эффекты, описанные здесь для дипольного приближения с учётом запаздывания, в этом случае не возникают.

Представленные в этом разделе результаты изменяют давно установившиеся представления об асимптотическом поведении сечений фотоионизации [65,67], и описанные многочастичные поправки имеют практическое значение в атомных и молекулярных расчетах [76].

4.8 Корреляции при высоких энергиях вне ПСФО

Приведенные выше в этой Главе конкретные примеры демонстрировали большую роль многоэлектронных корреляций при сравнительно малых энергиях фотоэлектрона, меньших или порядка потенциала ионизации $\varepsilon \leq I$. В разделе 4.7, следуя работе [74], было показано, что корреляции в рамках ПСФО существенны и при $\varepsilon \gg I$. В этом разделе обсуждаются корреляционные эффекты, которые ведут к более медленному

убыванию сечения с ростом частоты, а именно к такому, которое совпадает с поведением сечения s - электрона, имеющего асимптотику $\sigma(\omega) \sim 1/\omega^{7/2}$.

Чтобы продемонстрировать физическую причину подобного результата, предположим [80,81], что в атоме после удаления одного электрона могут существовать два состояния, простое (s) с волновой функцией $\varphi_s(r)$ (т.е. состояние с одной вакансией), и сложное (c) с волновой функцией $\varphi_c(r)$. Последнее, в дополнение к вакансии, включает, по крайней мере, еще одну электрон - дырочную пару. Взаимодействие между состояниями s и c определяется матричным элементом V_{sc} . Совершенно естественно предположить, что, тогда как сечение фотоионизации s -состояния $\sigma_s^{(0)}(\omega)$ не равно нулю, прямая фотоионизация состояния c невозможна. В результате учета взаимодействия между s и c состояниями возникают новые состояния

$$\psi_s(r) = F_s^{1/2} \varphi_s(r) + (1 - F_s)^{1/2} \varphi_c(r), \quad (4.32)$$

$$\psi_c(r) = -(1 - F_s)^{1/2} \varphi_s(r) + F_s^{1/2} \varphi_c(r). \quad (4.33)$$

Здесь F_s характеризует примесь c к s состояниям и называется *спектроскопическим фактором*. Если взаимодействие V_{sc} мало по сравнению с разностью энергий $\Delta \varepsilon_{sc} \equiv |\varepsilon_s - \varepsilon_c|$, тогда

$$F_s \rightarrow \frac{V_{sc}}{\Delta \varepsilon_{sc}} \quad (4.34)$$

При достаточно высоких энергиях фотона ω сечения фотоионизации состояний s и c равны, соответственно,

$$\begin{aligned} \sigma_s^{(\omega)} &= F_s \sigma_s^{(0)}(\omega) \\ \sigma_c(\omega) &= (1 - F_s) \sigma_s^{(0)}(\omega) \end{aligned} \quad (4.35)$$

Это ведет к предсказанию, что при достаточно высоких энергиях ω отношение

$$\sigma_c(\omega) / \sigma_s(\omega) = (1 - F_s) / F_s \quad (4.36)$$

не зависит от ω .

Первый пример сложного уровня - это «две вакансии - один возбужденный электрон», которые связаны через кулоновское взаимодействие с s -вакансией. Конкретно, в качестве такого уровня выберем $3p^{-2} 3d$ возбуждение атома Ag. Благодаря взаимодействию с дырочным состоянием $3s^{-1}$, имеем для сечения ионизации этого уровня следующее соотношение

$$\sigma_{3p^{-2}3d}(\omega) = \sigma_{3p^{-1}}(\omega) \frac{(V_{3s^{-1},3p^{-2}3d})^2}{(\epsilon_{3p^{-2}3d} - \epsilon_{3s^{-1}})^2}, \quad (4.37)$$

где $V_{3s^{-1},3p^{-2}3d} \equiv \langle 3s\ 3d | \hat{V} | 3p\ 3p \rangle$ - матричный элемент кулоновского межэлектронного взаимодействия. Заметим, что только двухдырочное состояние $3p^{-2}$ с полным спином $S=1$ может дать вклад в эту примесь. Если отношение $(V/\Delta\epsilon)$ не мало, выражение (4.37) переходит в соотношение, которое следует из (4.36):

$$\sigma_{3p^{-2}3d}(\omega) = \sigma_{3s^{-1}}(\omega)(1 - F_{3s})/F_{3s} \quad (4.38)$$

где F_{3s} есть спектроскопический фактор $3s$ вакансии.

Обусловленное тем же самым механизмом наблюдаемое сечение фотоионизации $3s^{-1}$ уменьшается в число раз, равное $F_{3s^{-1}}$ [81]. Это поведение иллюстрируется результатами конкретных вычислений $\sigma_{3s^{-1}}(\omega)$ в Ag [82] и его сравнением с экспериментом (см. рис. 4.34). Видно, что, действительно, экспериментальное сечение $\sigma_{3s^{-1}}(\omega)$ при высоких ω заметно меньше, чем его величина в приближении ПСФО, которая включает взаимодействие между $3s^{-1}$ и $3p^{-1}$ состояниями и является его лучшим теоретическим значением. Вычисление значения F_{3s} дают величину $F_{3s} \equiv 0.79$ [81], а это ведет к относительно хорошему согласию $\sigma_{3s^{-1}}(\omega) = \sigma_{3s^{-1}}^{RPAE}(\omega) \times F_{3s}$ с экспериментальным сечением $\sigma_{3s^{-1}}(\omega)$.

В результате учета обсуждаемой выше примеси сечение $3p^{-2}3d$ возбуждения ведет себя при высоких ω как $\sigma_{ns}(\omega) \sim 1/\omega^{7/2}$. Что касается $3p^{-1}$ сечения ионизации, оно убывает как $1/\omega^{9/2}$ даже с учетом межэлектронных корреляций, что было показано в разделе 4.6. Итак, мы видим, что отношение $\sigma_{3p^{-2}3d}(\omega)/\omega_{3p^{-1}}(\omega)$ пропорционально энергии фотона ω при $\omega \rightarrow \infty$.

Очевидно, что выражения (4.37) и (4.38) являются очень общими и верны в любом случае, если $3p^{-2}3d$ или некоторые другие состояния связаны с ns^{-1} . Множитель ω при $\omega \gg I$ может компенсировать отношение $(V/\Delta\epsilon)^2$, даже если оно очень мало. Таким образом, в области высоких ω даже малая примесь s^{-1} состояний существенно увеличивает сечения состояний $3p^{-2}3d$ при $\omega \rightarrow \infty$.

Другие состояния, как, например, двухдырочное nd^{-2} с дискретно возбужденным электроном, также могут быть смешаны с s^{-1} - состоянием. Если пренебречь влиянием s -вакансии на d -вакансию, то сечение возбуждения последней убывает с ростом ω как $1/\omega^{11/2}$, в то время как сечение ионизации $nd^{-2} n'l(1S)$ состояний убывает согласно разделу 4.7 гораздо медленнее, а именно, как $1/\omega^{7/2}$. Если мы учтем взаимодействие между nd^{-1} и $n' s^{-1}$, оно меняет асимптотическое поведение сечения фотоионизации nd^{-1} от $1/\omega^{11/2}$ до $1/\omega^{9/2}$. Но даже в этом последнем случае, сечение ионизации $nd^{-2} n'l(1S)$ больше, чем сечение nd^{-1} на множитель ω .

Описанная выше связь между «простым» и «сложным» состояниями оказывает очень сильное влияние на двухэлектронное сечение фотоионизации. Действительно, почти общей точкой зрения является положение, что при $\omega \rightarrow \infty$ отношение двукратного сечения фотоионизации к однократному, $\sigma^{++}(\omega)/\sigma^+(\omega)$ достигает независимых от ω значений и в нерелятивистском дипольном [см. например, АМ, АМУ], и в релятивистском приближениях [83], которое включает в последнем случае доминирующий вклад так называемого *квази-свободного* механизма [84]. Оказалось, что эти отношения различны в нерелятивистском и релятивистском случаях. Например, для He соответствующие значения есть (см. к примеру, [85,86]).

$$R_{nonrel} = 0.0164 \text{ и } R_{rel} = 0.0096. \quad (4.39)$$

Мы знаем, что этот же подход верен для гелиеподобных ионов, а для заряда ядра $Z \gg 2$ уменьшение этого отношения R есть $\sim 1/Z^2$ [АМУ]. Эти результаты, однако, верны только тогда, когда в ионизованной мишени имеются лишь электроны s оболочек.

В более сложных случаях ситуация качественно другая. Действительно, рассмотрим одновременное удаление, например, двух атомных электронов из $4d$ оболочки в Хе. Благодаря связи состояния $4d^{-2} \epsilon s'(\epsilon g)$ с $4s^{-1}$ через матричный элемент кулоновского взаимодействия $\langle 4d 4d | \hat{V} | 4s \epsilon s(g) \rangle$, сечение $\sigma^{++}(\omega)$ приобретает член, пропорциональный $\sigma_{4s}^+(\omega) \sim \omega^{-7/2}$. Сечение одноэлектронной ионизации $\sigma_{4d}^+(\omega)$ убывает, как было получено в разделе 4.7, как $\omega^{-9/2}$. Таким образом, отношение сечений оказывается не постоянным, а растущим с ростом ω :

$$R_{4d}(\omega) \equiv \sigma_{4d}^{++}(\omega) / \sigma_{4d}^+(\omega) \sim \omega \quad (4.40)$$

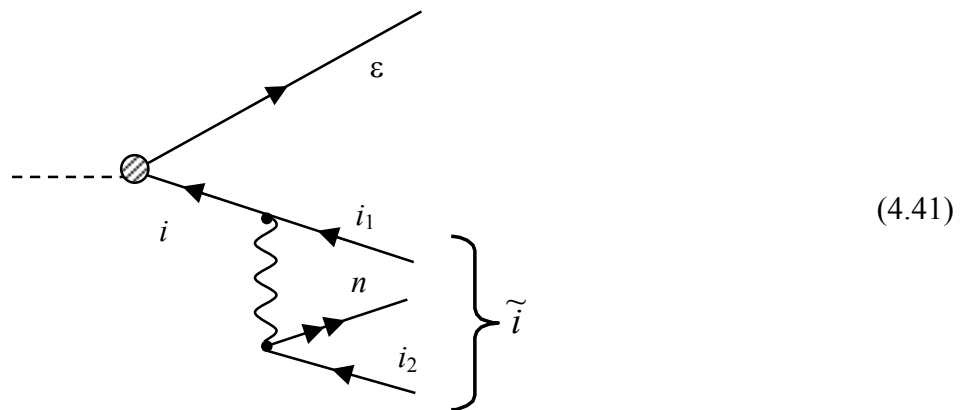
На основе представленных выше соображений можно сделать вывод, что примесь состояния s -электрона к более сложным может качественно изменить сечение фотоионизации при больших ω .

Для изолированных атомов состояния с одной дыркой имеют определенные угловые моменты. Однако в молекулах потенциал не является сферически симметричным. Поэтому в этих объектах атомные d -электроны, например, приобретают примесь s -состояния. В результате можно предсказать, что сечение фотоионизации при высоких ω ведет себя как $\omega^{-7/2}$ вместо $\omega^{-9/2}$.

4.9 Многоэлектронные эффекты в конечном состоянии

В этом параграфе мы остановимся на трех типах эффектов, возникающих вследствие взаимодействия электрона и вакансии, образующихся при поглощении фотона, с другими электронами атома.

Рассмотрим вначале так называемые “теньевые уровни”. Пусть вакансия i , образующаяся после поглощения фотона, сильно взаимодействует с более сложным состоянием \tilde{i} , к примеру, представляющим собой возбуждение “две дырки - электрон”, $\tilde{i} = i_1 i_2 n$. Этот пример уже рассмотрен в Разделе 4.8. Соответствующая диаграмма, описывающая амплитуды в низшем порядке по взаимодействию i и \tilde{i} , имеет следующий вид:



Видно, что корреляционная добавка в амплитуде $\langle \epsilon | D(\omega) | i \rangle$ от ω не зависит. Поскольку непосредственное взаимодействие фотона с состоянием \tilde{i} невозможно ввиду его сложной структуры, сечение фотоионизации с образованием состояния \tilde{i} , $\sigma_{\tilde{i}}(\omega)$, оказывается, согласно (4.35), просто пропорциональным $\sigma_i(\omega)$. Уровень \tilde{i} получил название “тени” уровня i или “теневого уровня” [80]. Если взаимодействие

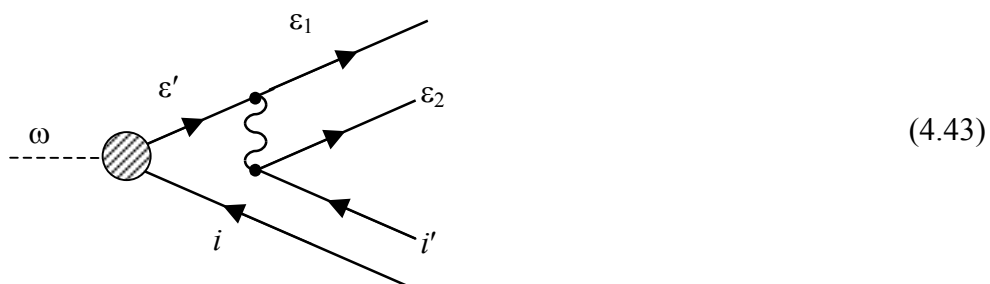
между “основным” уровнем и его “тенью” достаточно сильно, то его следует учесть, выходя за рамки низшего приближения теории возмущений (4.41). Соответствующий метод был развит в работе [81].

Наличие “теневого” уровня существенно сказывается и на “основном”, сечение фотоионизации которого определяется соотношением:

$$\sigma_i(\omega) \approx F_i \sigma_i^{ПСФО}(\omega) \quad (4.42)$$

Как отмечается в [80,81], формула (4.42) аккуратна при энергиях ω вдали от порогов ионизации. Хорошим примером ситуации с наличием «теневого уровня» служит $5s$ подоболочка Хе. Там имеется сильное взаимодействие $5s^{-1}$ с $5p^{-2}5d$. Фактор F_i для $5s$ оболочки Хе оказался весьма мал, именно $F_{5s} \approx 0.34$. Умножение сечения $\sigma_{5s}^{ПСФО}$ на спектроскопический фактор при $\omega > 3\div 4 Ry$ приводит к значительному уменьшению рассчитанного сечения и обеспечивает согласие с экспериментальными данными, как это представлено на рис.4.17.

Теперь рассмотрим роль механизма рассеяния фотоэлектрона на остальных электронах. На языке диаграмм обсуждаемый эффект изображается в простейшем виде следующим образом:



Физически диаграмма (4.43) описывает процесс, в котором сначала создается вакансия i и фотоэлектрон ϵ' . Этот процесс описывается в рамках ПСФО. Затем фотоэлектрон неупруго рассеивается, удаляя или возбуждая другой атомный электрон, то есть переходит из состояния ϵ' в состояние ϵ_1 и порождает состояние электрон - дырка $\epsilon_2 i'$. Диаграмма (4.43) учитывает межэлектронное взаимодействие в низшем порядке теории возмущений, что может оказаться недостаточным. Процесс неупругого рассеяния фотоэлектрона был назван “выбиванием сходу”. Он был впервые предложен и описан в работах [87,88]. “Выбивание сходу” приводит к уменьшению энергии фотоэлектрона и таким образом к уменьшению наблюдаемого методом фотоэлектронной спектроскопии

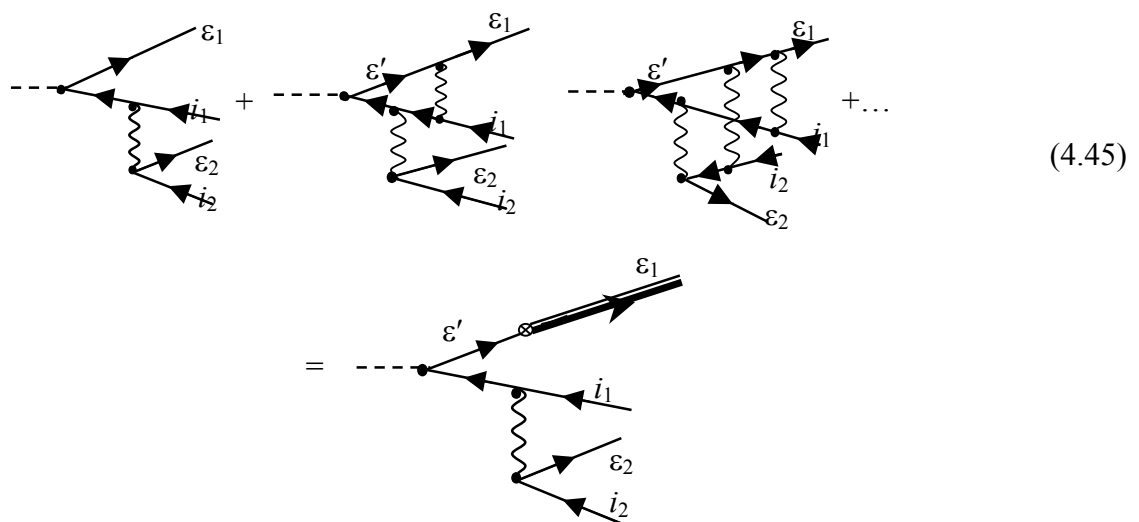
сечения фотоионизации определенной оболочки. Само по себе “выбивание сходу” увеличивает число удаляемых из атома электронов. Соответствующее сечение получается подстановкой амплитуды (4.43) в формулу (4.1). Если рассматривается достаточно глубокая оболочка i , выражение для сечения образования одного фотоэлектрона и вакансии i - $\sigma_i^{(+)}(\omega)$ упрощается и приобретает вид [87,88]:

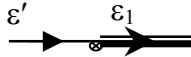
$$\sigma_i^{(+)}(\omega) = \sigma_i(\omega) \exp[-2 \operatorname{Im} \delta(\varepsilon)] \quad (4.44)$$

где $\sigma_i(\omega)$ есть либо полное экспериментальное сечение фотопоглощения, либо сечение образования вакансии i , рассчитанное в рамках ПСФО или ОПСФО (см. Раздел 3.3). Величина $\operatorname{Im} \delta(\varepsilon)$ есть мнимая часть фазы упругого рассеяния фотоэлектрона с энергией ε , описывающая вероятность его неупругого рассеяния.

Вероятность “выбивания сходу” весьма значительна, что иллюстрируется примером $4d^{10}$ оболочки Хе. Результаты расчета [87,88] находятся, как видно из рис.4.35, в замечательном согласии с данными опыта [89]. Корреляционная поправка (4.43) существенно изменяет не только сечение ионизации, но и угловое и спиновое распределение фотоэлектронов.

Если энергия фотона немного превосходит порог ионизации оболочки, вакансия в которой распадается безрадиационно, т.е. за счет эффекта Оже, то происходит существенное перераспределение энергий “медленного” фотоэлектрона и “быстрого” Оже-электрона. Это происходит вследствие взаимодействия фотоэлектрона с новым остовом, возникающим вследствие Оже-распада первоначальной вакансии, что на языке диаграмм представляется следующим образом:



Здесь  $\langle \varepsilon' | \tilde{\varepsilon}_1 \rangle$ есть интеграл перекрытия волновых функций фотоэлектрона с энергиями ε' и $\tilde{\varepsilon}_1$ в поле вакансий j и $i_1 i_2$, соответственно. При этом “быстрый” электрон увеличивает свою скорость v , а “медленный” уменьшает, и сдвиг их энергий $\Delta\varepsilon$ одинаков по абсолютной величине и равен

$$\varepsilon \sim \Gamma / v_M \quad (4.46)$$

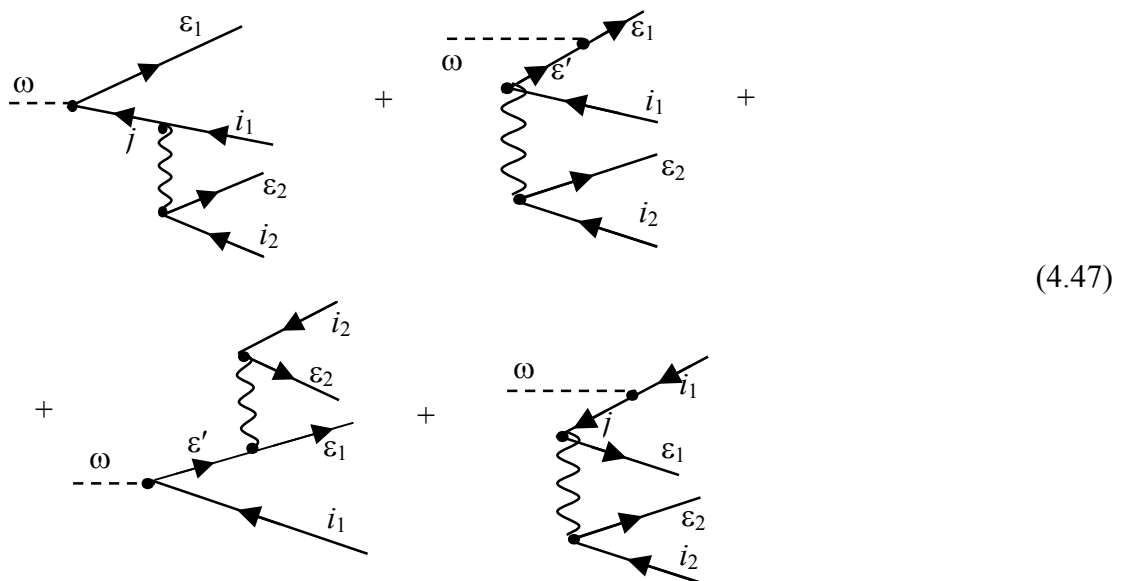
Все это явление в целом есть многоэлектронный эффект, называемый Взаимодействием После Столкновения (ВПС) (см. подробнее в разделе 6.5).

Изменение энергии медленного фотоэлектрона может быть столь велико, что он не покинет атом, а окажется захваченным на дискретный высоко лежащий уровень в поле иона с двумя вакансиями, образовавшимися после Оже - распада. Этот эффект был впервые описан в [90]. Ряд существенных проблем ВПС рассмотрен в обзоре [91].

4.10 Двухэлектронные фотоионизация и рекомбинация

Существенными чисто корреляционными эффектами являются процессы двухэлектронной фотоионизации, т.е. выбивания двух электронов одним фотоном, и двухэлектронной рекомбинации - одновременного захвата ионом-мишенью двух электронов с испусканием одного фотона. Оба процесса возможны только благодаря наличию непосредственного межэлектронного взаимодействия.

Начнем с двухэлектронной фотоионизации. Простейшие диаграммы, описывающие этот процесс, имеют следующий вид:



Поправки более высоких порядков включают замену оператора \hat{d} на $\hat{D}(\omega)$ в ПСФО или ОПСФО (см. Раздел 3.2), учет взаимодействия дырок i_1 и i_2 , что в какой-то мере принимается во внимание заменой потенциала ионизации, равного сумме потенциалов ионизации электронов i_1 и i_2 ($I_{i_1} + I_{i_2}$) на его точное значение $I_{i_1 i_2}$, а также учет взаимодействия между электронами, движущимися в поле дырки. Проблеме двухэлектронной фотоионизации посвящено сейчас очень много работ.

Механизм этого процесса существенно упрощается при большой энергии фотона, когда, как считалось, почти вся энергия фотона поглощается одним электроном, который быстро покидает атом, внезапно изменяя поле, действующее на второй электрон. Последний вылетает из атома под влиянием этой встряски. Медленный электрон покидает атом изотропно, и направления вылета обоих электронов не связаны между собой. Однако было показано [84], что другой механизм, названный *квазисвободным выбиванием* (КСВ), становится все более важным с ростом ω . При релятивистских энергиях $\omega \gg c^2$ именно он полностью доминирует. КСВ приводит к совершенно иному распределению электронов по энергии и углу вылета: электроны по механизму КСВ покидают атом с примерно равными энергиями, двигаясь в противоположных направлениях.

Рассмотренный механизм КСВ первоначально оставался практически незамеченным. Однако сейчас имеется ряд публикаций, к примеру [85,86,92,93], в которых отмечается роль КСВ и его специфические черты. Последнее слово за экспериментом, который и должен дать окончательное свидетельство о величине КСВ и его относительной роли в процессе двухэлектронной фотоионизации.

Теперь рассмотрим двухэлектронную рекомбинацию с испусканием одного фотона. Этот процесс был впервые рассмотрен в [94,95]. Простейшие диаграммы, описывающие этот процесс, имеют следующий вид:

(4.48)

В этом процессе два электрона одновременно переходят из сплошного спектра на $1s$ уровни в поле многократного иона, причем избыточная энергия испускается в виде одного фотона ω . Расчет [94,95] проводился, как и в случае двухэлектронной фотоионизации [84], аналитически, в рамках теории возмущений по межэлектронному взаимодействию, с использованием одноэлектронных кулоновских волновых функций и функций Грина. Испускание одиночного фотона в рекомбинации двух электронов с многозарядным ионом является процессом двухэлектронной фотоионизации с обращением времени. Наблюдать это экспериментально стало возможным благодаря использованию быстрых ионов, от Ne^{+10} до U^{+90} , которые проникают через тонкие пленки, испуская, в том числе рентгеновские лучи с энергией квантов ω_γ [96]. Последняя определяется равенством $\omega_\gamma \cong 2E + I_{2e}^{(Z)}$, где E - энергия свободных электронов в пленке в системе координат налетающего иона, и $I_{2e}^{(Z)}$ - энергия связи двух электронов в поле иона. Можно вычислить сечение двухэлектронной рекомбинации $\sigma_{rec}^{2e}(E)$ как функцию E [96], используя широко известный принцип *детального равновесия*. Согласно этому принципу, $\sigma_{rec}^{2e}(E)$ прямо пропорционально определенной части дифференциала энергии вылетающего электрона и углов, т.е. сечению двухэлектронной фотоионизации, а именно:

$$\frac{d\sigma_{rec}^{2e}(E, \Omega_\gamma)}{d\Omega_\gamma} \sim \left[\frac{d^2\sigma^{++}(\omega_\gamma, \varepsilon_1, \Omega_1)}{d\varepsilon_1 d\Omega_1} \right]_{\substack{\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = E \\ \Omega_1 = \Omega_2 = \Omega}} \quad (4.49)$$

где $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = E$ энергии фотоэлектронов, $\Omega_1 = \Omega_2 = \Omega$ и Ω_γ - телесные углы эмиссии фотоэлектронов и фотона, соответственно. Скорость ионов достаточно высока [96], так что $E \gg I_{2e}^{(Z)}$. Поэтому для определения $\sigma_{rec}^{2e}(E)$ интересно лишь сечение двухэлектронной фотоионизации при больших ω и больших энергиях, переданных от одного электрона к другому. Это сечение определяется межэлектронными корреляциями короткого радиуса. Однако в противоположность механизму квазисвободного выбивания в двухэлектронной фотоионизации, эта двухэлектронная ионизация с ее дифференциальным сечением, обозначенным $d^2\sigma^{++}(\omega_\gamma, E, \Omega)$ в (4.49), протекает почти без обмена моментами между электронами, так как в эксперименте [96] электроны движутся в том же направлении и с той же скоростью. Вот почему межэлектронное взаимодействие должно быть учтено не только в начальном, но также

и конечном состоянии. В [95] используются кулоновские нерелятивистские волновые функции для электронов в сплошном и дискретном спектрах, а также теория возмущений первого порядка по межэлектронному взаимодействию. Это, строго говоря, позволяет рассматривать двухэлектронную рекомбинацию ионов с $1 \ll Z \ll 137$. Для сравнения с экспериментальными данными [96], было вычислено отношение $R_{rec}(E, Z)$ двухэлектронного к одноэлектронному сечению рекомбинации на ионе заряда Z с испусканием рентгеновского кванта с энергиями $2\omega_\gamma$ и ω_γ , соответственно. Для больших ω_γ и больших Z оно уменьшается с ростом ω_γ и Z как $1/\omega_\gamma^2 Z^5$.

Полученная формула дает для отношения вероятностей двухэлектронной к одноэлектронной рекомбинации R значение, близкое к экспериментально измеренному. На опыте [96] поток ионов Ag^{+18} со скоростью в 21 *a.e.* проходил через углеродную пленку, практически свободные электроны которой могли рекомбинировать с ионом Ag^{+18} . При рекомбинации двух электронов возникали фотоны с энергией, равной удвоенной сумме энергий связи электрона на $1s$ уровне в ионе и его кинетической энергии в системе отсчета, связанной с ионом. Эта энергия в эксперименте [96] составляет $\omega \approx 21 \text{ keV}$. Экспериментальное значение отношения R есть $R_{\text{эксп}} \approx 3.1 \cdot 10^{-6}$, тогда как расчетное составляет $R_{\text{теор}} \approx 3.6 \cdot 10^{-6}$. Расхождение между этими значениями лежит в пределах статистической ошибки эксперимента, равной 20%.

Заметим, что двухэлектронная рекомбинация протекает, когда оба электрона близки к ядру. Вот почему, несмотря на то, что хорошее согласие достигается для Ag^{+18} , нет сомнения, что с ростом Z релятивистское рассмотрение довольно быстро становится абсолютно необходимым.

4.11 Сечение фотоионизации возбужденных атомов

Простейшее возбужденное состояние атома достигается переводом одного атомного электрона на свободный уровень, расположенный сравнительно далеко от остальных электронов и ядра. Однако, несмотря на удаленность, воздействие со стороны остальных электронов на сечение ионизации возбужденного электрона оказывается сильным из-за значительной чувствительности этого сечения к деталям радиальной зависимости самосогласованного поля [97], а также из-за многоэлектронных корреляций. Влияние корреляций следует учитывать в рамках ПСФО или ОПСФО. В качестве примера на рис.4.36 приведены результаты расчета

сечения фотоионизации наружного электрона в атоме Cs, находящегося в состоянии $7s$ или $8s$. Влияние многоэлектронных корреляций ПСФО оказывается очень сильным, приводит к заметному смещению положения, числа и ширин глубоких минимумов в сечении фотопоглощения [98].

Приведенный пример возбуждения наружного электрона в Cs далеко не уникальный: электронные корреляции существенно влияют на сечение фотоионизации возбужденного электрона во многих случаях.

4.12 Поляризуемости и постоянные Ван дер Ваальса

Изменение энергии атома в однородном электрическом поле определяется дипольной статической поляризуемостью $\alpha(0)$. Амплитуда рассеяния фотона энергии ω пропорциональна дипольной динамической поляризуемости $\alpha(\omega)$, которая выражается через амплитуду фотопоглощения $D(\omega)$ (см (3.17)) с помощью формулы

$$\alpha(\omega) = 2 \sum_{\substack{i \leq F \\ n > F}} \frac{\omega_{ni} \left| \langle n | \hat{D}(\omega_{ni}) | i \rangle \right|^2}{\omega_{ni}^2 - \omega^2} \quad (4.50)$$

где $\omega_{ni} = E_n - E_i$.

Как и $D(\omega)$, поляризуемость $\alpha(\omega)$ существенно изменяется под действием многоэлектронных корреляций. Естественно, что $\alpha(\omega)$ велико вблизи нулей знаменателя в (4.50). Однако значительно усиливается $\alpha(\omega)$ и за счет перечисленных выше резонансов в сечении фотоионизации: гигантских, гигантских автоионизационных и т.п.

Наряду с дипольной, определенный интерес представляют и поляризуемости других мультипольностей, к примеру, квадрупольная, монопольная (см. Раздел 8.1), которые также сильно изменяются при учете многоэлектронных корреляций. Их роль изучалась в работе [99].

Постоянные C_6 , характеризующие силу притяжения в межатомном потенциале Ван-дер-Ваальса $U(r) = -C_6/r^6 + C_{12}/r^{12}$, выражаются, как и $\alpha(\omega)$, через матричные элементы $D(\omega)$. Для вычисления C_6 используется формула [3]:

$$C_6 = \sum_{\substack{i, i' \leq F \\ n, n' > F}} \frac{\left| \langle n | \hat{D}(\omega_{ni}) | i \rangle \right|^2 \left| \langle n' | \hat{D}(\omega_{n'i'}) | i' \rangle \right|^2}{E_n + E_{n'} - E_i - E_{i'}} \quad (4.51)$$

Вычисления C_6 проводились нами для большого числа пар атомов – щелочных, щелочноземельных и благородных газов. Отличие между результатами расчетов C_6 в ХФ, как в форме “длины”, так и “скорости”, и ПСФО очень значительны. Форма длины (r) ближе к ПСФО. Однако и здесь отличие значительно. К примеру, для пары Ag-He имеем $C_6^{ХФ,r} = 242$, $C_6^{ПСФО} = 137$, и полуэмпирическое значение есть 126, а для пары Хе- Хе получаем $C_6^{ХФ,r} = 480$, $C_6^{ПСФО} = 251$ и $C_6^{эм} = 264$ [3].

Литература к гл. 4

1. *Амусья М.Я., Чернышева Л.В.* Автоматизированная система исследования структуры атомов. Л.: Наука, 1983.
2. *Амусья М.Я., Черепков Н.А., Чернышева Л.В.* ЖЭТФ 1971. Т. 60. С. 160-174.
3. *Amusia M.Ya., Cherepkov N.A.* Case Studies in Atomic Physics. 1975. Т. 5. С. 47-179.
4. *Амусья М.Я., Долматов В.К., Иванов В.К.* ЖЭТФ 1983. Т. 85. С. 115-123.
5. Уровни энергий и вероятности переходов в атомах и ионах / *Амусья М.Я., Долматов В.К., Иванов В.К., Рискиев Т.Т.* М.: АН СССР, Научный совет по спектроскопии, 1983. С.5-28.
6. *Амусья М.Я., Иванов В.К.* Успехи Физических Наук. 1987, Т. 152. С. 185- 230.
7. VUV and Soft X-ray Photoionization. Ed. U. Becker and D. A. Shirley / *Amusia M.Ya.* N.-Y.-London: Plenum Press, 1996. P. 1-46.
8. *Лукирский А.П., Брытов И.А., Зимкина Т.М.* Опт. Спектроскопия 1964. Т. 17. С. 438-445; *Ederer D. L.* Phys. Rev. Lett. 1964. V. 13. P. 760-763.
9. *Yan M., Sadeghpur H.R., Dalgarno A.* Astrophys. J. 1998. V. 496. P. 1044-1050.
10. *West J.B., Woodruff P.R., Codling K., Houlgate R.G.* J. Phys. B: At. Mol. Phys. 1976. V. 9. P. 407-410.
11. *Haensel R., Keitel G., Kosuch N., Nielsen U., and Schreiber P. J.* De Physique 1971. V. 32-C4. P. 236-245.
12. *O'Sullivan G., Guinness C. Mc., Costello J.T., Kennedy E.T., Weinmann B.* Phys. Rev. A. 1996. V. 53. P. 3211-3224.
13. *Amusia M.Ya., Cherepkov N.A., Chernysheva L.V., Manson S.T.* Phys. Rev. A 2001. V. 61. P. 020701-020704.
14. *Kieldsen H., Andersen P., Folkmann F., Knudsen H., Kristensen B., West J.B., Andersen T.* Phys. Rev. A. 2000. V. 62. N 020702(R).
15. *Amusia M.Ya., Chernysheva L.V., Ivanov V.K., Manson S.T.* Phys. Rev. A 2002, V. 65, n.3, p.p. 032714 – 1-4
16. *Амусья М.Я., Иванов В.К., Шейнерман С.А., Шефтель С.И.* ЖЭТФ. 1980. Т. 78. С. 910-923.
17. Vacuum Ultraviolet Radiation Physics / *Rabe A., Radler K., Wolf H.-W.* Pergamon & Vieweg, 1974. P. 247.
18. *Shnopper H. W.* Phys. Rev. 1963. V. 131. P. 2558-2560.

19. *Amusia M.Ya., Ivanov V.K., Kupchenko V.A.* J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 1981. V. 14 P. L667-L671.
20. *Амусья М.Я., Иванов В.К., Черепков Н.А., Чернышева Л.В.* ЖЭТФ 1974. Т. 66. С. 1537-1549.
21. *Amusia M.Ya., Ivanov V.K., Cherepkov N.A., Chernysheva L.V.* Phys. Lett. A. 1972. V. 40. P. 361-362.
22. *Tan K. H., Brion C. E.* J. Electron Spectr. Rel. Phenom. 1978. V. 13. P. 77-82.
23. *Иванов В.К., Медведев С.Ю., Соснивкер В.А.* Опт. Спектр. 1985. Т. 58. С. 749-755.
24. *Samson J. A.R., Gardner J.L.* Phys. Rev. Lett. 1974. V. 33. P. 671-674.
25. *Adam M.Y., Wuilleumier F., Sandner N., Krummacher S., Schmidt V., Mehlhorn W.* Japan J. Appl. Phys. 1978. V. 17. P. 170-180.
26. *Adam M.Y., Wuilleumier F., Krummacher S., Sandner N., Schmidt V., Mehlhorn W. J.* Electr. Spectr. 1979. V. 13 P. 77-84.
27. *Amusia M.Ya.* Adv. At. Mol. Phys. 1981. V. 17. P. 1-54.
28. *Амусья М.Я.* Известия АН СССР, сер. физ. 1981. Т. 45, № 12. С. 2242-2252.
29. *Amusia M. Ya., Ivanov V.K., Chernysheva L.V.* Phys. Lett. A 1973. V. 43. P. 243-244.
30. *Amusia M.Ya., Cherepkov N.A., Chernysheva L.V., Manson S.T.* J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 2000. V. 33. P. L37-L42.
31. *Koizumi K. et al* 1997. Phys. Scr. 1997. V.73. P. 131- 142.
32. *Amusia M.Ya., Sheftel S.I.* Phys. Lett. A. 1976. V. 55. P. 469-472.
33. Автоионизационные явления в атомах. Труды II научного семинара / *Амусья М.Я., Долматов В.К., Иванов В.К., Шефтель С.И.* М.: Изд. МГУ, 1981. С. 235-242.
34. *Амусья М.Я., Шефтель С.И., Чернышева Л.В.* ЖТФ 1981. Т. 11. С. 2441-2443.
35. *Amusia M.Ya., Chernysheva L.V., Ivanov V.K., Kupchenko V. A.* Z. Phys. D- Atoms, Molecules and Clusters. 1989. V. 14. P. 215-217.
36. *Koble U., Kiernan L., Costello J.T., Mosnier J.-P., Kennedy E.T., Ivanov V.K., Kupchenko V.A., Shendrik M.S.* Phys. Rev. Lett. 1995. V. 74, N 12. P. 2188-2191.
37. *Amusia M. Ya., Kheifets A. S.* Phys. Lett A. 1981. V. 82. P. 407-410.
38. *Amusia M.Ya., Kheifets A. S.* Phys. Lett. A. 1982. V. 89, N 9. P. 437-410.
Автоионизационные явления в атомах. Труды II научного семинара / *Амусья М. Я., Хейфец А. С.* М.: Изд. МГУ, 1981. С. 110-117.

39. *Van Kampen P., O'Sullivan G., Ivanov V.K., Ipatov A.N., Costello J.T., Kennedy E.T.* Phys. Rev. Lett. 1997. V. 78, N 16. P. 3082-3085.
40. *Amusia M.Ya., Ivanov V.K., Chernysheva L.V.* J. Phys. B: At. Mol. Phys. 1981. V. 14, N 2. P L19-L23.
41. *Bruhn R., Schmidt E., Schroder H., Sonntag B.* Phys.Lett. A. 1982. V. 90, P. 41-44.
42. *Kobrin P.H., Becker U., Truesdale C.M., Lindle D. W., Kerkhoff H.G., Shirley D.A. J.* Electr. Spectr. Rel. Phenom. 1984. V. 34. P. 129-139.
43. *Amusia M.Ya., Chernysheva L.V., Ivanov V.K.* Radiation Physics and Chem. 2000. V. 59. P. 137-143.
44. *Becker U., Kerkhoff H.G., Lindle D.W., Kobrin P.H., Ferret T.A., Truesdale C.M., Shirley D.A.* Phys. Rev. A. 1986. V. 34. P. 2858-2864.
45. *Richter M., Meyer M., Pahler M., Raven E.V., Sonntag B.* Phys. Rev. A. 1989. V. 40. P. 7007-7019.
46. *Kojima T.M., Oura M., Itoh Y. et al.* J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.1998. V. 31. P. 1463-1468.
47. *Amusia M.Ya., Chernysheva L.V., Felfli Z., Msezane A., Manson S.T.* Phys. Rev. Lett. 2002. V. 88. N 9, 093002/1-4.
48. *Fano U.* Comments on Atomic and Molecular Physics. 1971. V. 2. P. 37-55.
49. *Fano U.* Phys. Rev.1969. V. 178. P. 131-140. *ibid* V.184. P. 250-261.
50. *Kessler J.* Rev. Mod. Phys.1969. V. 41 P. 3-15.
51. *Dehmer J. L., Dill D.* Phys. Rev. Lett. 1976. V. 37. P. 1049-1052.
52. *Schmidt V.* Rep. Prog. Phys., 1992. V. 55. P. 1483-1659.
53. *VUV and Soft X-ray Photoionization*, eds. U. Becker and D. Shirley / *Starace A. F., Manson S. T.* N.-Y.-London: Plenum Press,1996. P. 81-104.
54. *Kivimaki A., Hergenbahn U., Kempgens B., Hentges R., Piancastelli M. N., Maier K., Ruedel A, Tulkki J. J., Bradshaw A. M.* Phys. Rev. A. 2000. V. **63**, 012716.
55. *VUV and Soft X-ray Photoionization*, eds. U. Becker and D. Shirley / *Amusia M. Ya.* N.-Y.-London: Plenum Press, 1996. P.1-46.
56. *Carlson T. A.* Photoelectron and Auger Spectroscopy. N.-Y.: Plenum Press, 1975
57. *Johnson W. R., Lin C. D., Cheng K. T., Lee C. M.* Phys. Scr., 1980. V. 21. P. 409-419.
58. *Radojevich V., Davidovich D.M., Amusia M.Ya.* Phys. Rev. A. 2004. V. 67. N 022719.
59. *Черепков Н.А, Чернышева Л.В.* Изв. АН СССР, сер. физ. 1977. Т. 41, N 12. С. 2518-2528.

60. *Samson J. A.R., Shefer Y., Angel G.C.* Phys. Rev. Lett. 1986. V. 56. P. 2020-2024.
61. *Starace A.F and Armstrong L. J.* Phys. Rev. A. 1976. V. 13. P. 1850-1862.
62. *Amusia M.Ya., Cherepkov N.A., Chernysheva L.V., Manson. S.T.* Phys. Rev. A 2000. V. 61. P. 020701-4.
63. *Kjeldsen H., Andersen P., Folkmann F., Hansen J. E., Kitajima M., Andersen T. J.* Phys. B. 2002. V. 35. P. 2845-2856.
64. *Hall H.* Rev. Mod. Phys. 1934. V. 8. P. 358.
65. *Bethe H. A., Salpeter E. E.* Quantum Mechanics of One- and Two- Electron Atoms. Berlin: Springer-Verlag, 1958
66. Handbuch der Physik, edited by W. Mehlhorn / *Starace A. F.* Berlin: Springer- Verlag, 1982. V. 31. P. 46.
67. Atomic, Molecular, and Optical Physics Handbook, edited by G. W. F. Drake / *Starace A. F.* Woodbury, N.-Y.: AIP Press, 1996. P. 305-320.
68. Atomic Inner-Shell Processes, edited by B. Crasemann / *Cooper J. W.* N.-Y.: Academic Press, 1975. V. 1. P. 170-181.
69. Electron Spectroscopy: Theory, Techniques and Applications, ed. by C. R. Brundle and A. D. Baker / *Manson S. T. and Dill D.* N.-Y.: Academic Press, 1978. V. 2, P. 186-188.
70. *Dias E. W. B., Chakraborty H. S., Deshmukh P. C., Manson S. T., Hemmers O., Glans P., Hansen D. L., Wang H., Whitfield S. B., Lindle D. W., Wehlitz R., Levin J. C., Sellin I. A., Perera R. C. C.* Phys. Rev. Lett. 1997. V. 78. P. 4553-4556.
71. X-99 Abstracts of Papers / *Amusia M. Ya., Manson S. T.* Argonne, Illinois, 1999. P. 156.
72. *Drukarev E.G., Avdonina N.B., Pratt R. H.* Bull. Am. Phys. Soc. 1999. V. 44. P. 132-138.
73. Материалы всесоюзного семинара по теории атомов и атомных спектров. / *Амусья М.Я., Иванов В.К., Черепков Н.А., Чернышева Л.В.* Том 1. Рига, 1974. С.8-10.
74. *Amusia M.Ya., Avdonina N.B., Drukarev E.G., Manson S.T., Pratt R. H.* Phys. Rev. Lett. 2000. V. 85, N 22. P. 4703-4706.
75. *Berkowitz J.* Photabsorption, Photoionization and Photoelectron Spectroscopy, N.-Y.: Academic Press, 1979.
76. *Yan M., Sadedhpour H. R., Dalgarno A.* Astrophys. J., 1998. V. 496. P. 1044-1050.

77. *Pratt R. H.* Phys. Rev. 1960. V. 119. P. 1619-1628.
78. *Pratt R. H.* Phys. Rev. 1964. V. 133. P. 1090-1101.
79. *Fano U., Rau A. R. P.* Phys. Rev. 1967. V. 162. P. 68.
80. *Амусья М. Я.* Известия АН СССР, серия физ. 1981. Т. 45, N 12. С. 2242-2254.
81. *Амусья М. Я.* Известия АН СССР, серия физ. 1984. Т. 48, N 4, С. 642-650.
82. *Hansen D. L., Hemmers O., Wang H. et al.* Phys. Rev. A. 1999. V. 60. P. R2641-R2652.
83. *Drukarev E. G.* Phys. Rev. A 1995. V. 52. P. 3910-3922.
84. *Amusia M. Ya., Gorshkov V. G., Drukarev E. G., Kazachkov M. P.* J. Phys. B. 1975. V. 8. P. 1248-1266.
85. *Krivec R., Amusia M. Ya., Mandelzweig V. B.* Phys. Rev. A. 2000. V. 62. N 064701, *ibid*, 2001. V. 63, N 052708.
86. *Amusia M. Ya., Drukarev E. G., Krivec R., Mandelzweig V. B.* Phys. Rev. A. 2003. V. 66. N 052706.
87. *Амусья М. Я., Грибакин Г. Ф., Цемехман К. Л.* Изв. АН СССР, сер. физ. 1989. Т. 53, № 9. С. 1672-1676.
88. *Amusia M. Ya., Gribakin G. F., Tsemekhman K. L., Tsemekhman V. L.* J. Phys. B. 1990. V. 23. P. 393-402.
89. *Kammerling B., Kossman H., Schmidt V. J.* Phys. B 1989. V. 22. P. 841-854.
90. *Amusia M. Ya., Kuchiev M. Yu., Sheinerman S. A., Sheftel S.I.* J. Phys. B 1977. V. 10. P. L535-539.
91. *Кучиев М. Ю., Шейнерман С. А.* УФН, 1989. Т. 158, вып. 3, С. 353-370.
92. *Drukarev E. G., Avdonina N. B., Pratt R. H.* J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 2001. V. 34. P. 1-13.
93. *Kornberg M. A., Miraglia J. E.* Phys. Rev. A. 1999. V. 60. P. R1743-R1752.
94. *Yakhontov V. L., Amusia M. Ya.* Phys. Lett. A 1996. V. 221. P. 328-334.
95. *Yakhontov V. L., Amusia M. Ya.* Phys. Rev. A 1997. V. 55, N 3. P. 1952-1961.
96. *Warczak A. et al.* Nuclear Instruments and Methods. 1995. V 98. P. 303-315.
97. *Амусья М. Я., Лу И. С., Шефтель С. И.* Известия. АН СССР, серия физ. 1977. Т. 12. С. 2529-2537.
98. *Авдолина Н. Б., Амусья М. Я.* ЖТФ 1988. Т. 60, С. 66-72.
99. *Амусья М. Я., Черепков Н. А., Шати́ро С. Г.* ЖЭТФ. 1972. Т. 63. С. 889-898.