

# Глава 1. Поглощение фотонов - теоретический подход

## 1.1. Наиболее важное о фотоионизации

В этой книге мы рассматриваем фотопоглощение или фотоионизацию как процессы, в которых фотон энергии  $\omega$  и импульса  $k$ , ( $k = \omega/c$  и  $c$  является скоростью света), поглощается мишенью - атомом или ионом. В результате, мишень может быть или *возбуждена* или *ионизована*. Возбуждение есть переход атома или иона на один или несколько дискретных уровней энергии. Ионизация - процесс, в котором в результате поглощения фотона один или несколько электронов покидают мишень – атом или ион, в то время как *остаточный ион* оказывается в самом низком состоянии своей энергии. Поглощение фотона может кончиться также *ионизацией с возбуждением*. Это процесс, в котором один или несколько электронов удаляются из мишени, и она остается в возбужденном состоянии, т. е. на одном из дискретных возбужденных уровней остаточного иона.

Если рассматривать атом в рамках одноэлектронной картины, то есть считать все его электроны невзаимодействующими и движущимися независимо в общем потенциальном поле, то атом или ион может быть или ионизован или возбужден, потому что один фотон может взаимодействовать только с одним электроном. Несмотря на ограниченную точность такого подхода, мы выполним и представим результаты вычислений в его рамках. Во многих случаях эти результаты можно считать хорошим начальным шагом и они могут применяться главным образом для ориентировки. В качестве одноэлектронного мы будем использовать приближение Хартри-Фока (ХФ), которое является лучшим методом, совместимым с идеей независимого движения всех атомных электронов в общем, так называемом *самосогласованном* поле атома. Главные особенности ХФ мы опишем в следующем Разделе.

Однако почти во всех процессах, рассматриваемых в этой книге, существенна роль межэлектронного взаимодействия, и во многих случаях эта роль решающе важна. Учет межэлектронного взаимодействия, которое ведет к *корреляциям* в атомном электронном движении, по существу изменяет отклик атома (или иона) на налетающий фотон. Именно, значительно меняются вероятности поглощения фотона, и даже вероятности удаления одного электрона. Кроме этого, становится возможным целый ряд атомных процессов, которые не могут иметь места в рамках одноэлектронного приближения. Среди них такие, как ионизация двух и даже более электронов одним фотоном, ионизация с возбуждением и многоэлектронные возбуждения.

Чтобы учесть межэлектронное взаимодействие, или, как это часто называют, *многоэлектронные* корреляции, мы будем использовать в этой книге Приближение случайных фаз с обменом (ПСФО) или Многочастичную Теорию Возмущений (МТВ). В сущности, ПСФО учитывает корреляции вне рамок МТВ, рассматривая их как большую поправку, динамическую вариацию самосогласованного поля, действующего на каждый электрон, которая вызвана поглощением налетающего фотона [АМ]. В ряде случаев, однако, МТВ может использоваться для рассмотрения атомных процессов, так как иногда межэлектронное взаимодействие можно рассматривать как относительно малое возмущение.

В этой книге, при рассмотрении фотопроцессов, мы ограничимся так называемым дипольным приближением, которое справедливо если, грубо говоря, длина волны,

соответствующая налетающему фотону  $\lambda = 2\pi / k = 2\pi c / \omega$ , намного больше, чем атомный или ионный характерный радиус  $r_A$ ,  $\omega \ll 2\pi c / r_A$ .

Оператор, описывающий взаимодействие между фотоном и электроном, может быть представлен в следующей форме [БЛП]:

$$\hat{M}(\vec{k}) = \sum_{i=1}^N \hat{\mu}_i(\vec{k}) \equiv \sum_{i=1}^N \exp(i\vec{k}\vec{r}_i)(\vec{\varepsilon}\vec{\nabla}_i), \quad (1.1)$$

где  $\vec{\varepsilon}$  - вектор поляризации фотона,  $r_i$  - координата электрона,  $\vec{\nabla}_i \equiv -i\partial/\partial\vec{r}_i$  и  $N$  - полное число атомных (ионных) электронов. В дипольном приближении импульсом фотона  $k$  можно пренебречь так, что вместо (1.1), взаимодействие атома с фотоном выглядит следующим образом:

$$\hat{M}_d^V = \sum_{i=1}^N \hat{d}^V \equiv \sum_{i=1}^N (\vec{\varepsilon}\vec{\nabla}_i). \quad (1.2)$$

Верхний индекс  $v$  в  $M^V$  означает, что оператор взаимодействия записан в так называемой *форме скорости*. Наряду с этой формой существует другая, так называемая *форма длины*:

$$\hat{M}^R(\omega) = \sum_{i=1}^N \hat{d}^R(\omega) \equiv \sum_{i=1}^N \omega(\vec{\varepsilon}\vec{r}_i). \quad (1.3)$$

Амплитуда процесса, или матричный элемент  $M_{i \rightarrow f}^{V,R}(\omega)$ , который определен следующим интегралом, описывает взаимодействие атома с фотоном:

$$M_{i \rightarrow f}^{V,R}(\omega) = \int \Psi_i^*(x_1, \dots, x_i, \dots, x_N) \hat{M}^{V,R}(\omega) \Psi_f(x_1, \dots, x_i, \dots, x_N) \prod_{i=1}^N dx_i, \quad (1.4)$$

где  $\Psi_i(x_1, \dots, x_i, \dots, x_N)$  и  $\Psi_f(x_1, \dots, x_i, \dots, x_N)$  - волновые функции атома (иона), взаимодействующие с фотоном, в начальном и конечном состояниях, соответственно. В случае ионизации  $\Psi_f(x_1, \dots, x_i, \dots, x_N)$  описывает и состояния непрерывного спектра одного или нескольких электронов. В (1.4) переменная  $x_i$  включает  $x_i \equiv r_i, s_i$ , где  $r_i$  - координата, и  $s_i$  - спиновая проекция атомного электрона. Интегрирование по  $dx_i$  в (1.4) включает не только интегрирование по всему пространству  $r$ , но и суммирование по проекции спина  $s$ .

Процесс фотоионизации характеризуется *полным*  $\sigma^{V,R}(\omega)$ , *парциальным*  $\sigma_q^{V,R}(\omega)$  и *дифференциальным по углу*  $d\sigma_q^{V,R}(\omega)/d\Omega$  сечениями фотоионизации, где  $\Omega$  - телесный угол вылета электрона. Полное сечение  $\sigma^{V,R}(\omega)$  дается выражением

$$\sigma^{V,R}(\omega) = \frac{4\pi^2}{\omega c} \sum_f \int \left| M_{if}^{V,R}(\omega) \right|^2 \delta(E_f - E_i + \omega) dE_f, \quad (1.5)$$

Здесь  $E_i$  - энергия атома в его начальном состоянии, в то время как  $E_f$  - энергия конечного состояния системы, возникшая из атома-мишени после поглощения фотона. Суммирование по  $f$  проводится по всем состояниям, которые имеют ту же самую энергию  $E_f$ .

Если состояние  $f$  принадлежит дискретному спектру атомных возбуждений, фотон - атомное взаимодействие характеризуется так называемой *силой осциллятора*:

$$g_{if}^{V,R} = \frac{4\pi^2}{\omega_{if}c} |M_{if}|^2, \quad (1.6)$$

где  $\omega_{if} \equiv E_f - E_i$ . Заметим, что для точной атомной волновой функции сечения и силы осциллятора в формах длины  $R$  и скорости  $V$  совпадают, но для приближенных волновых функций они могут быть отличны.

Полное сечение и силы осциллятора, вычисленные с точными волновыми функциями начальных и конечных состояний, подчиняются так называемому *золотому правилу сумм*:

$$\sum_f g_{if}^{V,R} + \frac{c}{2\pi^2} \int_I^\infty \sigma^{V,R}(\omega) d\omega = N, \quad (1.7)$$

где  $I$  - потенциал ионизации атома, то есть минимальная энергия, требуемая для удаления электрона из атома.

Парциальное сечение  $\sigma_q^{V,R}(\omega)$  характеризует удаление атомного электрона из данного состояния, или с уровня энергии. Дифференциальное по углу сечение  $d\sigma_q^{V,R}(\omega)/d\Omega$  характеризует процесс фотоионизации, в котором вылетающий электрон, называемый *фотоэлектроном*, покидает атом в заданном направлении в элемент телесного угла  $d\Omega$  относительно импульса налетающего фотона.

## 1.2. Одноэлектронное приближение Хартри-Фока (ХФ)

В приближении ХФ атомные волновые функции начальных и конечных состояний представлены в виде антисимметризованных произведений одноэлектронных волновых функций  $\varphi_i(\vec{r}, s)$ . В этом подходе предполагается, что все электроны движутся в самосогласованном потенциале  $\hat{U}_{HF}(r)$ , так что для получения атомной волновой функции должно быть решено следующее уравнение:

$$\hat{H}^{HF} \Psi_E(x_1 \dots x_N) = \sum_{j=1}^N \left[ -\frac{\Delta_i}{2} - \frac{Z}{r_j} + \hat{U}_{HF}(r_j) \right] \Psi_E(x_1 \dots x_N) = E \Psi_E(x_1 \dots x_N). \quad (1.8)$$

В приближении ХФ решение (1.8) представлено как

$$\Psi_E(x_1 \dots x_N) \equiv \Psi_E^{HF} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \hat{A} \prod_{j=1}^N \varphi_j(x_j), \quad (1.9)$$

где  $\hat{A}$  - оператор перестановок координат и спинов, который равен +1 в случае четного числа перестановок и -1 в случае нечетного их числа. Определяя одноэлектронные волновые функции  $\varphi_i(\vec{r}, s)$  и самосогласованный потенциал  $\hat{U}_{HF}(r)$  из требования минимизации полной энергии атома на базисе (1.9), получим следующее уравнение

$$\left[ -\frac{\Delta}{2} \varphi_j(x) - \frac{Z}{r} \varphi_j(x) + \sum_{k=1}^N \int dx' \varphi_k^*(x') \frac{1}{|\vec{r}' - \vec{r}|} \right] \times \\ \times [\varphi_k(x') \varphi_j(x) - \varphi_j(x') \varphi_k(x)] = \varepsilon_j \varphi_j(x). \quad (1.10)$$

Здесь  $\varepsilon_j$  обозначает одночастичную энергию электрона в состоянии  $j$ . В основном состоянии атома заполнены  $N$  наиболее низких уровней энергии. Введем уровень Ферми  $F$  как заполненный уровень с самой высокой энергией. Тогда ограничение в сумме по  $k$  может быть представлено как  $k \leq F$ .

Электронная энергия  $\varepsilon_j$  определена *главным квантовым числом*  $n_j$  и угловым моментом  $l_j$ , который определяет радиальную часть волновой функции. Электронные уровни одной и той же энергии образуют *подоболочку*, в то время как все уровни с тем же самым основным квантовым числом образуют *оболочку*. Одноэлектронные волновые функции ортогональны и нормированы:

$$\int \varphi_j^*(x) \varphi_k(x) dx = \delta_{jk}, \quad (1.11)$$

где  $\delta_{ii} = 1$  и  $\delta_{j \neq k} = 0$ .

Решения (1.10) в  $j > F$  - это волновые функции дополнительного, т. е.  $N+1$ -го электрона. Они могут соответствовать *дискретному* ( $\varepsilon_j < 0$ ) и *непрерывному* ( $\varepsilon_j > 0$ ) спектру. При  $\varepsilon_j > 0$  решениях (1.10) существуют для любой величины  $\varepsilon$ . На большом расстоянии от атома эти решения осциллируют. Они нормированы следующим условием:

$$\int \varphi_\varepsilon^*(x) \varphi_{\varepsilon'}(x) dx = \delta(\varepsilon - \varepsilon') \delta_{ll'} \delta_{mm'} \delta_{ss'}, \quad (1.12)$$

где  $\delta(\varepsilon - \varepsilon')$  - дельта-функция Дирака,  $l(l')$  - угловой момент электронов,  $m(m')$  - его проекции на некую заранее выбранную ось и  $s(s')$  - его спин.

В приближении ХФ (1.10) дипольные амплитуды фотопоглощения определены как матричные элементы операторов

$$\hat{d}^V = (\vec{\varepsilon} \vec{\nabla}) \text{ или } \hat{d}^R = \omega (\vec{\varepsilon} \vec{r}) \quad (1.13)$$

[см. (1.2) и (1.3)]:

$$d_{if}^{V,R}(\omega) = \int d\vec{r} \varphi_i^*(x) \hat{d}^{V,R} \varphi_f(x). \quad (1.14)$$

Сечение фотоионизации в приближении ХФ определяется уравнением, подобным (1.4), с  $\hat{M}^{V,R}(\omega)$ , замененным на  $\hat{d}^{V,R}$ . Та же самая ситуация имеет место для сил осциллятора.

### 1.3. Диаграммная техника

Важный элемент теоретического описания процессов, которые рассматриваются в данной книге - создание их схематического эскиза - диаграммы, в которой используются обозначения и которая сконструирована по методу, представленным ниже. Эти диаграммы были введены шестьдесят лет назад в квантовой электродинамике и затем успешно применялись и применяются в других областях физики, при описании твёрдых тел, конденсированных состояний, атомных ядер.

В диаграммах используются следующие обозначения.

а) Пунктирная линия представляет нестационарное внешнее поле, а именно фотон

$$\text{---} \quad (1.15)$$

б) Линия со стрелкой, указывающей направо, обозначает электрон в состоянии  $v_1$ , описываемом ХФ волновой функцией  $\varphi_{v_1}(\vec{r}, s)$ , которая определена (1.10):

$$\begin{array}{c} \mathbf{v}_1 \\ \longrightarrow \end{array} \quad (1.16)$$

в) Линия с двойной стрелкой обозначает электрон в дискретном возбужденном состоянии  $\nu_1$ , описываемом ХФ волновой функцией данный (1.10).

$$\overrightarrow{\mathbf{v}}_1 \quad (1.17)$$

г) Линия со стрелкой налево представляет вакансию в состоянии  $\nu_2$ , описываемом ХФ волновой функцией, определенной (1.10)

$$\overleftarrow{v_2} \quad (1.18)$$

д) Волнистая линия обозначает кулоновское взаимодействие между атомными электронами, или взаимодействием между атомным электроном и налетающим электроном или позитроном в процессе рассеяния

$$\text{---} \quad (1.19)$$

е) Кружок или точка обозначают акт взаимодействия между полем и электроном

$$\bullet \quad (1.20)$$

Используя эти обозначения, так же, как слова очень простого словаря, мы можем создать элементарные диаграммы, описывающие взаимодействие между атомными электронами или между атомными электронами и внешним полем. Следующая диаграмма описывает взаимодействие фотона с атомными электронами, которое ведет к образованию пары электрон - дырка  $\nu_1\nu_2$  и поглощению фотона с энергией  $\omega$ :



$$(1.21)$$

*Аннигиляция* (коллапс) пары электрон-дырка  $\nu_1\nu_2$  с эмиссией фотона  $\omega$  может быть представлена как:



$$(1.22)$$

Следующие элементарные процессы могут быть только виртуальными (временными): "создание" пары электрон-дырка  $\nu_1\nu_2$  и фотона  $\omega$  из вакуума



$$(1.23)$$

и аннигиляция электрон-дырочной пары и фотона  $\omega$  в вакууме



$$(1.24)$$

Взаимодействие между двумя электронами в состояниях  $\nu_1$  и  $\nu_3$  описывает во-первых акт рассеяния электрона  $\nu_1$  другим электроном  $\nu_3$ , в результате чего они переходят в состояния  $\nu_3$  и  $\nu_4$

$$\begin{array}{ccc}
 v_1 & \longrightarrow & v_2 \\
 & \text{---} & \\
 v_3 & \longrightarrow & v_4
 \end{array}
 \quad (1.25)$$

или рассеяние вакансии (дырки)  $v_1$ , другой дыркой  $v_3$

$$\begin{array}{ccc}
 v_1 & \longleftarrow & v_2 \\
 & \text{---} & \\
 v_3 & \longleftarrow & v_4
 \end{array}
 \quad (1.26)$$

Рассеяние дырки  $v_4$ , электроном  $v_1$  или наоборот описываются диаграммами:

$$\begin{array}{ccc}
 v_1 & \longrightarrow & v_2 \\
 & \text{---} & \\
 v_3 & \longleftarrow & v_4
 \end{array}
 \quad \begin{array}{ccc}
 v_1 & \searrow & \\
 & \text{---} & \\
 v_4 & \nearrow & \\
 & \text{---} & \\
 & \searrow & v_2 \\
 & \nearrow & v_3
 \end{array}
 \quad (1.27)$$

Вторая диаграмма в (1.27) представляет аннигиляцию пары  $v_1 v_4$ , сопровождаемой созданием пары в другом состоянии  $v_2 v_3$ .

Распространение электрона  $v_1$  (или дырки  $v_2$ ) может сопровождаться его переходом к  $v_2$  ( $v_1$ ) и созданием пары  $v_3 v_4$ . Это можно описать следующим образом:

$$\begin{array}{ccc}
 v_1 & \longrightarrow & v_2 \\
 & \text{---} & \\
 & \searrow & v_4 \\
 & \nearrow & v_3
 \end{array}
 \quad \begin{array}{ccc}
 v_1 & \longrightarrow & v_4 \\
 & \text{---} & \\
 & \searrow & v_2 \\
 & \nearrow & v_3
 \end{array}
 \quad (1.28)$$

Распространение электрона  $v_1$  (или дырки  $v_2$ ) может также сопровождаться аннигиляцией пары, которая может быть представлена в виде диаграмм - зеркальных отражений (1.28) относительно волнистой линии кулоновского межэлектронного взаимодействия.

Есть два следующих виртуальных элементарных процесса - создание двух электрон-дырочных пар  $v_2 v_1$  и  $v_3 v_4$  из вакуума и аннигиляция их:

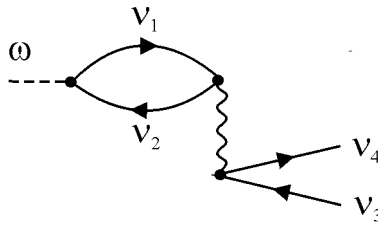
$$\begin{array}{ccc}
 & \searrow & v_2 \\
 & \nearrow & v_1 \\
 & \text{---} & \\
 & \searrow & v_4 \\
 & \nearrow & v_3
 \end{array}
 \quad \begin{array}{ccc}
 v_1 & \searrow & \\
 v_2 & \nearrow & \\
 v_3 & \searrow & \\
 v_4 & \nearrow &
 \end{array}
 \quad (1.29)$$

Каждая в отдельности или комбинация этих элементарных диаграмм представит любой физический процесс, который будут рассматриваться в этой и следующих главах данной книги.

Чтобы построить диаграмму атомного процесса, сначала должны быть представлены начальное и конечное состояния посредством элементарных диаграмм. Например, для фотоионизации с удалением одного электрона из атома-мишени, фотон (1.15) и электрон-дырочная пара задают начальное и конечное состояния, соответственно. Для упругого описания рассеяния электрона и начальное и конечное состояния должны быть представлены линиями со стрелками, ориентированными направо (1.16). При "распаде" вакансии её состояние изменяется, а энергия перехода идет на создание электрон-дырочной пары. Здесь начальное состояние есть вакансия (1.17), в то время как конечное состояние – это вакансия и электрон-дырочная пара.

Построение диаграммы начинается с самого низкого порядка по межэлектронному взаимодействию. Цель состоит в том, чтобы представить процесс при исследовании как развитие от его начального к конечному состоянию через самый короткий ряд элементов межчастичного взаимодействия. Например, самая простая диаграмма фотоионизации - (1.21), а (1.28, левая) - самая простая диаграмма неупругого рассеяния электрона с созданием электрон-дырочной пары.

Начальные и конечные состояния можно также соединить вместе, используя целый ряд элементарных актов взаимодействия. Например, следующая диаграмма представляет вклад в амплитуду одноэлектронной фотоионизации с созданием электрона  $v_4$  и вакансии  $v_3$ , которая включает и взаимодействие с электрон-дырочной парой  $v_1 v_2$ .



(1.30)

Диаграммы представляют процесс, развивающийся во времени. Время считается нарастающим слева направо.

Следующие так называемые правила соответствия позволяют нам связывать аналитическое выражение с диаграммой – рисунком. Для этого надо:

- приписать набор состояний  $v_1, v_2, \dots, v_n$  всем электронам и дыркам диаграммы;
- ввести «рассечения» диаграмм, т.е. нарисовать в действительности или воображаемо вертикальные линии, разделяющие каждый событие взаимодействия между атомными электронами или атомным электроном и фотоном;
- соотнести каждому рассеянию так называемый энергетический знаменатель

$$(\sum \varepsilon_h - \sum \varepsilon_p + E_{in} + i\eta)^{-1}, \quad (1.31)$$

где  $\sum \varepsilon_h$  и  $\sum \varepsilon_p$ , соответственно, полные энергии всех дырок и электронов, включенных в рассеяние,  $E_{in}$  является поступающей энергией,  $\eta \rightarrow 0$



--- Каждому акту взаимодействия фотона с электроном или дыркой (1.21) - (1.24), где  $\mu(\vec{k})$  задано (1.1), соотнести матричный элемент

$$\langle \nu_1 | \hat{\mu}(\vec{k}) | \nu_2 \rangle \equiv \int d\vec{r} \varphi_{\nu_1}^*(x) \hat{\mu}(\vec{k}) \varphi_{\nu_2}(x). \quad (1.32)$$

и матричный элемент

$$\langle \nu_1 \nu_3 | V | \nu_2 \nu_4 \rangle \equiv \int dx dx' \varphi_{\nu_1}^*(x) \varphi_{\nu_3}^*(x') \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \varphi_{\nu_2}(x) \varphi_{\nu_4}(x') \quad (1.33)$$

-межэлектронному взаимодействию (1.25) - (1.29);

--- просуммировать и проинтегрировать по всем состояниям внутренних электронов и дырок  $\nu_j$ , с учётом того, что  $\eta \rightarrow 0$  в (1.31) показывает направление обхода полюса в (1.31);

--- умножить полученное выражение на  $(-1)^Q$ , где  $Q$  – сумма числа дырочных линий в диаграмме и числа замкнутых электрон-дырочных петель.

Результатом проведения всех этих действий станет получение вклада данной диаграммы в амплитуду исследуемого процесса.

Например, вклад диаграммы (1.30) равен

$$\Delta\mu_{\nu_3\nu_4}(\omega) = \sum_{\nu_1 > F, \nu_2 < F} \frac{\langle \nu_1 | \hat{\mu}(\vec{k}) | \nu_2 \rangle \langle \nu_2 \nu_3 | V | \nu_1 \nu_4 \rangle}{\varepsilon_{\nu_2} - \varepsilon_{\nu_1} + \omega + i\eta} \times (-1)^3. \quad (1.34)$$

Здесь  $Q = 3$ , так как в диаграмме есть одна электрон-дырочная петля и две дырочных линии  $\nu_2$  и  $\nu_3$ . Более сложные диаграммы могут быть созданы точно так же, и аналитические выражения связаны с ними тем же самым способом.

Разнообразие диаграмм, в принципе бесконечное, соответствует любому физическому процессу с данными начальным и конечным состояниями. Ограничив рассмотрение некоторыми отобранными диаграммами, можно связать их с соответствующими аналитическими выражениями и таким образом получить амплитуду исследуемого процесса, вероятность которого пропорциональна квадрату модуля амплитуды. Полная вероятность процесса в единицу времени – это сумма квадратов модулей амплитуд по всем возможным конечным состояниям, усредненная по начальным состояниям с учетом выполнения закона сохранения энергии. Согласно этому закону энергии системы в её начальном и конечном состояниях должны быть равны.

## 1.4. Многочастичная теория возмущения - МТВ

В настоящее время, несмотря на быстрое развитие вычислительной техники, невозможно описать атом, содержащий  $N$  электронов, с  $N > 2$ , точно решая уравнение Шредингера для всех  $N$  электронов, взаимодействующих друг с другом через кулоновский потенциал и двигающихся в поле ядра заряда  $Z$ . Таким образом, при исследовании атомов

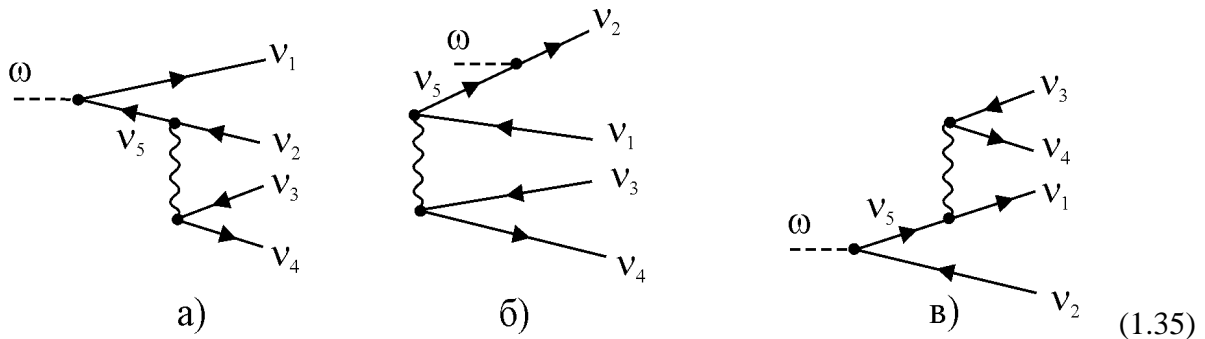
неизбежны упрощения или модели.

Существенные упрощения становятся возможными и оправданными, когда взаимодействие слабо. Тогда его можно рассматривать, используя *теорию возмущения*. В этой книге мы исследуем взаимодействие атомов только с полем фотона низкой интенсивности. Поэтому фотон - электронное взаимодействие достаточно учесть только в самом низшем порядке теории возмущения. Для фотопоглощения это означает, что соответствующие амплитуды будут рассчитаны в первом порядке по  $\hat{u}(\vec{k})$  [см. (1.1)]

Ситуация с электрон - электронным и электрон - ядерным взаимодействием намного сложнее. Действительно, эти взаимодействия можно рассматривать как возмущение вообще только, когда относительная скорость взаимодействующих частиц является большой. В атоме дело обстоит не так. Без сомнения, ХФ поле отличается от чисто ядерного достаточно сильно. Поэтому будут использоваться одноэлектронные и однодырочные состояния, рассчитанные в приближении ХФ (1.10).

Взаимодействие между быстрой налетающей частицей и электронами мишени также достаточно учесть лишь в первом порядке по  $V$ . Существует целый ряд процессов, например распад вакансии с испусканием быстрых электронов или фотонов высокой энергии, где теория возмущения по межэлектронному взаимодействию может быть также применена. Теория возмущения, даже в её низшем порядке, может использоваться в любом случае при изучении сложного процесса, который является слишком трудным или невозможным для рассмотрения. В последнем случае полученные данные должны использоваться с разумной осторожностью, имея в виду, что это может быть не достаточно точно.

Преимущество подхода, основанного на теории возмущений, состоит в том, что исходное, грубое приближение сравнительно легко получить, и механизм рассмотрения становится ясным и очевидным. В качестве примера последней ситуации, рассмотрим двухэлектронную фотоионизацию, т.е. процесс, в котором два электрона удалены из атома после поглощения одного фотона. Самые простые диаграммы, описывающие создание двух электрон-дырочных пар одним фотоном выглядят следующим образом:



где диаграммы (1.35 а) и (1.35 в) описывают выбивание электрона и переход из состояния  $v_3$  в  $v_4$  вследствие рассеяния электрона (или дырки)  $v_5$  сопровождаемый переходом последнего в состояние  $v_2$ . Заметим, что в первом порядке наряду с диаграммой (1.35 б) существует подобная ей, в которой налетающий фотон взаимодействует не с электроном, а с дыркой. Эта диаграмма вместе с (1.35 б) и соответствует взаимодействию между электронами в основном состоянии. В результате действия механизмов, представленных диаграммами (1.35), два электрона удаляются из атома, или переходят в возбужденные

состояния.

Чтобы получить достаточно точные результаты для двухэлектронной фотоионизации при не очень высокой  $\omega$ , нужно учесть вне рамок МТВ по крайней мере взаимодействие между двумя атомными электронами  $v_1 v_4$ . В начальном состоянии следует учесть взаимодействие между двумя ионизируемыми электронами вне рамок МТВ даже для высоких  $\omega$ . Однако вычисления, использующие амплитуду, изображенную в (1.35) дают весьма хорошее первое приближение к реальной ситуации.

Не слишком трудно учесть поправки по  $V$  следующего порядка к (1.35). Однако уже включение всех членов третьего порядка - очень сложная задача. Поэтому расчеты в рамках МТВ ограничены не больше, чем всеми диаграммы третьего порядка. Конечно, некоторые члены бесконечных рядов учитываются выбором ХФ функций в качестве одноэлектронных. Но вообще, при числе межэлектронных взаимодействий, превышающих три, даже нарисовать все диаграммы становится задачей, отнимающей довольно много времени. Что же касается расчета соответствующих матричных элементов, то это становится просто невозможным. Действительно, при числе событий взаимодействия равным  $N_{int}$ , число диаграмм равно  $N_{int}!$ . Расчет вклада каждой данной диаграммы становится все более сложным с увеличением  $N_{int}$ , так как число промежуточных состояний увеличивается, а следовательно, и число требуемых интегрирований и суммирований.

Однако часто используется другой подход. Учитываются члены всех степеней по  $V$ , но в каждом порядке  $q$  (т.е. с произведением  $q$  матричных элементов  $V$ ), сохраняется ограниченное число членов разложения. Очевидно, даже часть членов всех степеней по  $V$  не может быть просуммирована последовательно, учитывая один порядок за другим. Однако, в некоторых случаях такое суммирование может быть выполнено посредством решения одного уравнения (или их системы), называемого замкнутым уравнением, с помощью которого все искомые функции выражены через уже известные. Примером такого подхода является так называемое Приближением Случайных Фаз с Обменом - ПСФО.

## 1.5. Приближение случайных фаз с обменом - ПСФО

ПСФО – это обобщение приближения ХФ для атома в слабом электромагнитном внешнем поле или в возбужденном состоянии, создаваемом, например, при столкновении атома с электроном и т.п. Метод базируется на предположении, что как в присутствии, так и отсутствии нестационарного внешнего поля атомная волновая функция в каждый момент есть детерминант Слетера, составленный из одноэлектронных волновых функций  $\varphi_v(x, t)$ . В ПСФО полагается, что вариация одноэлектронной волновой функции под действием внешнего электромагнитного поля мала.

Уравнения ПСФО учитывают не только действие внешнего поля на определённый атомный электрон, но также и взаимодействие внешнего поля со всеми другими электронами. Виртуальные переходы, вызванные этим взаимодействием, изменяют среднее атомное поле, делают его зависящим от времени и поэтому ведут к удалению или возбуждению атомного электрона. В терминах диаграмм, ПСФО соответствует учету актов взаимодействия между дыркой и электроном. Схематически, уравнения ПСФО представлены следующим способом:

$$(1.36)$$

Здесь заштрихованный круг обозначает оператор электрон - фотонного взаимодействия в ПСФО. Диаграммное уравнение (1.36) может быть проитерировано. Первый шаг этой итерации состоит в замене заштрихованного круга точкой. Тогда диаграмма (1.36 в) преобразуется в (1.30).

Диаграммы (1.36) представляют процесс фотоионизации развивающимся во времени, слева направо, начиная с фотона и кончая электрон - дырочной парой. Поэтому диаграммы (1.36 б, в, г) называют диаграммами "вперед по времени", тогда как (1.36 д, е) называются диаграммами "назад по времени".

Уравнение (1.36) может быть аналитически представлено в виде интегрального. В дипольном приближении, которое будет использоваться во всех, кроме двух Разделов этой главы, имеем (см. [АС]):

$$\begin{aligned} \langle v_1 | D(\omega) | v_2 \rangle &= \langle v_1 | \hat{d} | v_2 \rangle + \sum_{v_3, v_4} \frac{\langle v_3 | D(\omega) | v_4 \rangle (n_{v_4} - n_{v_3}) \langle v_4 v_1 | U | v_3 v_2 \rangle}{\varepsilon_{v_4} - \varepsilon_{v_3} + \omega + i\eta(1 - 2n_{v_3})}, \\ \langle v_4 v_1 | U | v_3 v_2 \rangle &\equiv \langle v_4 v_1 | V | v_3 v_2 \rangle - \langle v_4 v_1 | V | v_2 v_3 \rangle. \end{aligned} \quad (1.37)$$

Здесь матричный элемент  $\langle v_1 | \hat{d} | v_2 \rangle$  определен согласно (1.32), с  $\mu(\vec{k})$ , заменённым на  $\hat{d}^{v,R}$  из (1.13), а  $n_v$  есть так называемая *ступенчатая функция Ферми*:

$$n_v = \begin{cases} 1 & v \leq F \\ 0 & v > F \end{cases}. \quad (1.38)$$

Суммирование по непрерывным состояниям в (1.37) включает также интегрирование по их энергиям, и поэтому (1.37) есть интегральное уравнение.

Важными особенностями ПСФО является то, что для решений (1.37) должны совпадать результаты в форме "длины" и "скорости", и выполняться правило сумм (1.7), вопреки тому, что имеет место для ХФ и, общее, в МТВ приближениях. Эти особенности

ПСФО будут использоваться, чтобы проверить численную точность наших вычислений. Сечение фотоионизации в ПСФО определяется соотношением, подобным (1.4), с  $\hat{M}^{V,R}(\omega)$ , замененным на  $\hat{D}(\omega)$ . Та же ситуация имеет место и для сил осциллятора.

Важный элемент ПСФО - это *эффективное взаимодействие*  $\Gamma(\omega)$ . Оно отличается от чисто кулоновского взаимодействия  $V$  поправками, вызванными виртуальным возбуждением других атомных электронов в ходе взаимодействия пары рассматриваемых электронов. Мы можем выразить в терминах эффективного взаимодействия  $\Gamma(\omega)$  поправки ПСФО ко всем физическим характеристикам атомов и атомных процессов, полученным в приближении ХФ. Их называют *корреляционными поправками*.

Следующие соображения позволяют нам написать уравнение ПСФО для  $\Gamma(\omega)$ . Действие одного атомного электрона на другой может быть рассмотрено как внешнее поле

$$B_{v_3 v_4}(\vec{r}) = \int dx \varphi_{v_3}(x) \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \varphi_{v_4}^*(x) \quad (1.39)$$

Заменяя в (1.37)  $\hat{d}$  на (1.39), мы получаем выражение для эффективного межэлектронного взаимодействия в ПСФО:

$$\begin{aligned} \langle v_1 v_3 | \Gamma(\omega) | v_2 v_4 \rangle &= \langle v_1 v_3 | U | v_2 v_4 \rangle \\ + \sum_{v_5, v_6} &\frac{\langle v_3 v_5 | \Gamma(\omega) | v_4 v_6 \rangle (n_{v_6} - n_{v_5}) \langle v_6 v_1 | U | v_5 v_2 \rangle}{\varepsilon_{v_6} - \varepsilon_{v_5} + \omega + i\eta(1 - 2n_{v_5})}. \end{aligned} \quad (1.40)$$

На языке диаграмм, эффективное взаимодействие  $\Gamma(\omega)$  представлено уравнением, построенным подобно (1.36), где первый член в правой части - (1.27) вместо (1.21).

Важно заметить, что некоторая неопределенность существует в определении приближения ХФ для возбужденных состояний. Было показано (см. [АМ]), что в результате этого некоторые части вклада диаграмм ПСФО могут быть учтены соответствующим выбором одноэлектронных волновых функций в приближении ХФ. Эта техника будет широко использоваться в следующих Разделах данной книги.

Уравнения ХФ и ПСФО обычно решаются численно, равно как и учёт вкладов различных диаграмм в МТВ. Но чтобы предвидеть качественные особенности, которые можно ожидать в результате учета многоэлектронных корреляций, уместно использовать следующий подход. Представим (1.37) и (1.40) в форме символических операторных уравнений:

$$\hat{D}(\omega) = \hat{d} + \hat{D}(\omega) \times \hat{\chi}(\omega) \times \hat{U} \quad (1.41a)$$

и

$$\hat{\Gamma}(\omega) = \hat{U} + \hat{\Gamma}(\omega) \times \hat{\chi}(\omega) \times \hat{U}, \quad (1.41b)$$

соответственно. Обозначения очевидны из сравнения с (1.37) и (1.40). Используя (1.41b), уравнение (1.41a) может быть представлено в следующей форме

$$\hat{D}(\omega) = \hat{d} + \hat{d}(\omega) \times \hat{\chi}(\omega) \times \hat{\Gamma}(\omega) . \quad (1.42)$$

Уравнения (1.41a) и (1.41b) могут быть легко решены в операторной форме, которая ведет к следующим выражениям

$$\hat{D}(\omega) = \hat{d} / [1 - \hat{\chi}(\omega) \times \hat{U}] \quad (1.43)$$

и

$$\hat{\Gamma}(\omega) = \hat{U} / [1 - \hat{\chi}(\omega) \times \hat{U}] . \quad (1.43b)$$

Уравнение (1.41b) имеет важную особенность в решении. Представим  $\chi(\omega)$  как сумму двух членов  $\chi(\omega) = \chi_1(\omega) + \chi_2(\omega)$  . Тогда, определяя  $\Gamma_1(\omega)$  уравнением

$$\hat{\Gamma}_1(\omega) = \hat{U} + \hat{\Gamma}_1(\omega) \times \hat{\chi}_1(\omega) \times \hat{U} , \quad (1.44)$$

имеем из (1.41b) выражение для  $\Gamma(\omega)$  :

$$\hat{\Gamma}(\omega) = \hat{\Gamma}_1(\omega) + \hat{\Gamma}(\omega) \times \hat{\chi}_2(\omega) \times \hat{\Gamma}_1(\omega) . \quad (1.45)$$

Выражения (1.43a, b) позволяют выполнять качественный анализ решений системы уравнений ПСФО. Действительно, амплитуда  $\hat{D}(\omega)$  значительно увеличена в области  $\omega$ , где знаменатель в (1.43) мал. Если межэлектронное взаимодействие  $U$  достаточно сильно, знаменатель при некоторых  $\omega = \Omega_{GR}$  может быть и равен нулю:

$$1 - \chi(\Omega_{GR}) \times \hat{U} = 0 . \quad (1.46)$$

Соответствующая частота  $\Omega_{GR}$  - комплексная величина,  $\Omega_{GR} = \text{Re } \Omega_{GR} + i \text{Im } \Omega_{GR}$ , где  $\text{Re } \Omega_{GR}$  и  $\Gamma_{GR} = \text{Im } \Omega_{GR}$  - энергия и ширина, соответственно, так называемого *Гигантского Резонанса* (ГР). ГР проявляются как мощные, широкие и высокие, максимумы в сечениях фотоионизации ряда атомов.

Другой вид максимумов, названных *Интерференционными Резонансами* (ИР) и соответствующие им *Интерференционные Минимумы* (ИМ), появляются вследствие воздействия подболочки  $b$  с большим сечением фотоионизации на любую другую  $a$ , если межподбололочное взаимодействие  $U_{ab}$  достаточно сильно. Действительно, согласно (1.41a), амплитуда фотоионизации подболочки  $a$  дается следующим уравнением:

$$\hat{D}_a(\omega_{IR}) = d_a + \hat{D}_b(\omega_{IR}) \times \hat{\chi}_b(\omega_{IR}) \times \hat{U}_{ba} \approx \hat{D}_b(\omega_{IR}) \times \hat{\chi}_b(\omega_{IR}) \times \hat{U}_{ba} \gg d_a . \quad (1.47)$$

Сечение фотоионизации внешней подболочки, т.е. имеющей меньший потенциал ионизации  $I_o$ , сильно меняется в окрестности дискретного возбуждения внутренней подболочки, т.е. имеющей больший потенциал ионизации,  $I_i$ ,  $I_i > I_o$ . В этом случае, в окрестности дискретного уровня с энергией  $\omega_d$  амплитуда фотоионизации сплошного спектра  $D_c(\omega)$  может быть представлена, в соответствии с (1.41a), в довольно простой

форме.

Действительно, аппроксимируя  $\chi(\omega)$  как  $\chi(\omega) \approx (\omega - \omega_d)^{-1}$ , легко получить выражение для амплитуды сплошного спектра, имея в виду, что близко к особенности в  $\chi(\omega)$ , оно может быть представлено как  $\chi(\omega) \approx \tilde{\chi}_1(\omega_d) + (\omega - \omega_d + i\delta)^{-1} = \tilde{\chi}_1(\omega_d) + (\omega - \omega_d)^{-1} - i\pi\delta(\omega - \omega_d)$ . Пренебрегая для простоты членом  $\tilde{\chi}_1(\omega_d)$ , получаем

$$\hat{D}_c(\omega) \approx d_c / (\omega - \omega_d - U_{dc} - i\Gamma_d). \quad (1.48)$$

Здесь *ширина*  $\Gamma_d$  - следствие распада дискретного уровня  $d$ , вызванного его взаимодействием с непрерывным спектром  $c$ . Символическое отношение определяет  $\Gamma_d$

$$\Gamma_d = 2\pi |U_{cd}|^2. \quad (1.49)$$

В принципе, если есть несколько непрерывных спектров, взаимодействующих с изолированным дискретным уровнем  $d$ , соотношение (1.49) следует изменить добавлением суммирования по всем  $d$ . Используя (1.48) и (1.49), можно получить следующее выражение для сечения фотоионизации около дискретного возбуждения - резонанса,  $\sigma_R(\omega)$ :

$$\sigma_R(\omega) = \sigma_0 \left[ (1 - \rho^2) + \rho^2 \frac{(q + \zeta)^2}{1 + \zeta^2} \right]. \quad (1.50)$$

Эту формулу впервые получил У. Фано в 1961 [1]<sup>1</sup>. Мы приводим здесь упрощенные выражения и объяснения для ввода параметров. Детальные выражения могут быть найдены, к примеру, в [АМ]. В (1.50)  $\rho$  описывает вклад примеси нескольких непрерывных спектров, взаимодействующих с одним и тем же дискретным уровнем  $d$ . Если только один непрерывный спектр взаимодействует с уровнем  $d$ , то  $\rho = 1$ . Параметр  $\zeta$  в (1.50), определяется как  $\zeta = (\omega - \omega_d - U_{cd}) / \Gamma_d$ ,  $\sigma_0$  есть сечение *без* резонанса, и  $q$  - параметр *асимметрии*, определенный отношением  $q = U_{cd} / \Gamma_d$ .

Если вместо одного есть два дискретных взаимодействующих уровня, формулы для сечений становятся более сложными, потому что в этом случае (1.41a) сводится вместо одного уравнения к системе двух связанных алгебраических уравнений.

Корреляции ПСФО влияют также и на силы осциллятора. В результате их можно представить выражением, которое отличается от (1.6) фактором  $F_d$ :

$$g_d = \frac{4\pi^2}{\tilde{\omega}_d c} F_d \left| \tilde{D}_d(\tilde{\omega}_{id}) \right|^2. \quad (1.51)$$

Здесь энергия возбуждения  $\omega_d$  дискретного уровня  $d$ , изменившаяся благодаря ПСФО

---

<sup>1</sup> В других Главах эти и последующие ссылки даются с указанием её номера: так, ссылка [1] Главы 1 в других главах записывается как [1.1]

поправкам, дается уравнением  $\tilde{\omega}_d = \omega_d + \tilde{\Gamma}_{dd}(\tilde{\omega}_d)$ . Амплитуда  $\tilde{D}_d(\tilde{\omega}_d)$  и матричный элемент  $\tilde{\Gamma}_{dd}(\tilde{\omega}_d)$  есть решения соответствующих уравнений ПСФО, где знаменатель  $1/(\omega - \omega_d)$ , удален из  $\chi(\omega)$  в (1.41a, b). Фактор  $F_d$  связан с производной  $\tilde{\Gamma}_{dd}(\omega)$  в  $\omega$ :

$$F_d = [1 - \frac{\partial \tilde{\Gamma}_{dd}(\omega)}{\partial \omega} |_{\omega=\tilde{\omega}_d}]^{-1}. \quad (1.52)$$

Детали вывода (1.51) также могут быть найдены в [АМ]. Фактор  $F_d$  определяет примесь других электрон-дырочных возбуждений к дискретному возбуждению  $d$ . Естественно,  $F_d < 1$ . Наиболее прозрачно виден физический смысл  $F_d$ , когда значение  $\partial \tilde{\Gamma}_{dd}(\omega)/\partial \omega$  мало, и только поправку второго порядка по  $U_{dc}$  достаточно учесть в  $\tilde{\Gamma}_{dd}(\omega)$ . Рассматривая только существенный тогда вклад диаграмм "время вперед" в  $\tilde{\Gamma}_{dd}(\omega)$ , имеем:

$$F_d \approx 1 + \frac{\partial \tilde{\Gamma}_{dd}(\omega)}{\partial \omega} |_{\omega=\tilde{\omega}_d} \approx 1 - \sum_c \frac{|U_{dc}|^2}{(\omega_d - \omega_c)^2} < 1. \quad (1.53)$$

Сумма по  $c$  в (1.53) дает обычную квантово-механическую вероятность того, что взаимодействие между  $d$  и  $c$  в низшем порядке смешает их с другими состояниями  $c$ .

## 1.6. Обобщения ПСФО

В рамках ПСФО волновые функции всех вакансий рассматриваются как решения (1.10), где суммирование выполнено по всем  $i$ , от 1 до  $N$ , а  $N$  есть общее число электронов в рассматриваемом атоме. Как отмечено в Разделе 1.2, для возбужденного электрона или электрона в непрерывном спектре, решения (1.10) есть волновые функции дополнительного,  $(N+1)$  электрона. Даже чисто интуитивно, кажется естественным учесть и присутствие вакансии  $i$ , созданной в результате фотопоглощения. Создание этой вакансии изменяет уравнение, которое определяет волновую функцию возбужденного или уходящего ионизированного электрона. Вместо (1.10) это должно быть уравнением, в котором из суммы по всем атомным электронам один член, представляющий ионизированный электрон, удален. В результате, имеем для  $\varphi_k(x)$  ( $k > F$ ) вместо (1.10)

$$\left[ -\frac{\Delta}{2} \varphi_k(x) - \frac{Z}{r} \varphi_k(x) + \sum_{j \neq i=1}^N \int dx' \varphi_j^*(x') \frac{1}{|\vec{r}' - \vec{r}|} \right] \times \\ \times [\varphi_j(x') \varphi_k(x) - \varphi_k(x') \varphi_j(x)] = \varepsilon_k \varphi_k(x). \quad (1.54)$$

Аналогично, уравнение для волновых функций других занятых состояний  $i'$  может быть изменено удалением из суммы по  $j$  члена  $s \cdot j = i$ .

Тогда, соответственно, уравнения ПСФО должны быть изменены так, что вместо (1.37) имеем следующее



$$\langle i|D(\omega)|v_2\rangle = \langle i|\hat{d}|v_2\rangle + \sum_{v_3, v_4 \neq i} \frac{\langle v_3|D(\omega)|v_4\rangle (n_{v_4} - n_{v_3}) \langle v_4|i|U|v_3 v_2\rangle}{\varepsilon_{v_4} - \varepsilon_{v_3} + \omega + i\eta(1 - 2n_{v_3})}. \quad (1.55)$$

Это уравнение представляет Обобщенную версию ПСФО (ОПСФО). Она выходит за рамки теоретически последовательного подхода ПСФО учетом следующего физического процесса: в то время, как уходящий фотоэлектрон покидает атом, все состояния атомных электронов меняются благодаря созданию этой вакансии. В результате такой перестройки поле иона, действующего на фотоэлектрон, меняется. Это влияет на сечение фотоионизации и изменение его тем больше, чем меньше энергия фотоэлектрона.

Перестройка состояний атомного электрона благодаря появлению дырки ведет к изменению электронных потенциалов ионизации по сравнению с их ХФ значениями, естественно сближая их с опытными данными. Однако расчёт потенциалов ионизации с учётом перестройки весьма сложен. Поэтому в ОПСФО расчетах в качестве энергии вакансии вместо ХФ значений используются сразу экспериментальные потенциалы ионизации.

Для внутренних вакансий существенно также учесть тот факт, что в то время как фотоэлектрон оставляет атом, вакансия может исчезнуть вследствие её Оже-распада. В результате этого, фотоэлектрон движется в поле, по крайней мере, дважды вместо однократно заряженного иона.

$$\left[ -\frac{\Delta}{2} \varphi_k(x) - \frac{Z}{r} \varphi_k(x) + \sum_{j \neq p, q=1}^N \int dx' \varphi_j^*(x') \frac{1}{|\vec{r}' - \vec{r}|} \right] \times \\ \times [\varphi_j(x') \varphi_k(x) - \varphi_k(x') \varphi_j(x)] = \varepsilon_k \varphi_k(x). \quad (1.56)$$

Здесь  $i \rightarrow p, q, \varepsilon_A$  - доминирующий канал Оже-распада дырки  $i$ . Соответственно, система уравнений (1.55) должна быть изменена удалением двух членов из суммы по  $\nu$  в правой части:  $\nu_3, \nu_4 \neq p, q$ . Это приближение называется ОПСФО-II.

## 1.7. Вычислительные процедуры

Чтобы получить сечения, силу осциллятора и другие характеристики атомных процессов, должны быть выполнены расчёты, и численные, и аналитические.

В качестве первого шага, представим одноэлектронные волновые функции  $\varphi_k(x) \equiv \varphi_{\varepsilon(n)lm\sigma}(\vec{r}, s)$  - решения уравнений ХФ (1.10) как произведения радиальных  $R_{\varepsilon(n)l}(r) \equiv r^{-1} P_{\varepsilon(n)l}(r)$ , угловых  $Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$  и спиновых  $\chi_\sigma$  функций:

$$\varphi_{\varepsilon(n)lm\sigma}(\vec{r}, s) = r^{-1} P_{\varepsilon(n)l}(r) Y_{lm}(\vartheta, \varphi) \chi_\sigma. \quad (1.57)$$

Здесь  $Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$  - так называемая сферическая функция,  $\chi_\sigma$  - спиновая функция,  $\varepsilon(n)$  - одноэлектронная энергия ( $n$  - главное квантовое число),  $l$  - орбитальное квантовое число,  $m$  - его проекция на выбранную ось,  $\sigma$  - спиновая проекция электрона,  $\vartheta$  и  $\varphi$  - полярные и азимутальные углы координаты  $\vec{r}$  электрона. Используя выражение (1.57), можно выполнить интегрирование по угловым переменным и суммирование по спиновым

переменным аналитически, так как аналитические выражения для  $Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$  и  $\chi_\sigma$  хорошо известны.

Техника интегрирования различных произведений  $Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$  по  $\vartheta$ ,  $\varphi$  и суммирования  $\chi_\sigma$  по  $\sigma$  хорошо развита и обсуждена подробно в ряде книг, например в [ЛЛ, ИС]. Применяя эту технику, систему уравнений ХФ (1.10) сначала сводят к системе для радиальных волновых функций  $R_{\varepsilon(n)l}(r) \equiv r^{-1}P_{\varepsilon(n)l}(r)$ , которую затем решают численно.

После выполнения интегрирования по  $\vartheta$ , можно представить дипольные матричные элементы (1.14) в следующей форме:

$$d_{i \rightarrow f}^{V,R} = (-1)^{l_i - m_i} \begin{pmatrix} l_i & 1 & l_f \\ -m_i & \mu & m_f \end{pmatrix} \langle n_i l_i \| d^{V,R} \| \varepsilon_f(n_f), l_f \rangle. \quad (1.58)$$

Здесь  $\begin{pmatrix} l_i & 1 & l_f \\ -m_i & \mu & m_f \end{pmatrix}$  есть  $3j$  символ (см. [ИС]),  $l_f = l_i \pm 1$ ,  $\langle n_i l_i \| d^{V,R} \| \varepsilon_f(n_f), l_f \rangle$  является приведенным дипольным матричным элементом. Последний определяется выражением [АС], которое становится особенно простым для атомов с заполненными оболочками:

$$d_{nl,n'l'}^R \equiv \langle nl \| d^R \| n'l' \rangle = (-1)^{(l+l'+1)/2} \sqrt{\frac{(l+l'+1)}{2}} \omega \int_0^\infty P_{nl}(r) r P_{n'l'}(r) dr, \quad l = l' \pm 1. \quad (1.59a)$$

$$d_{nl,n'l'}^V \equiv \langle nl \| d^V \| n'l' \rangle = (-1)^{(l+l'+1)/2} \sqrt{\frac{(l+l'+1)}{2}} \int_0^\infty P_{nl}(r) \left( \frac{d}{dr} \pm \frac{l+l'+1}{2r} \right) P_{n'l'}(r) dr. \quad (1.59b)$$

Здесь знак  $+$  соответствует  $l' = l + 1$  и знак  $-$  соответствует  $l' = l - 1$ .

Следующие обозначения используются для радиальных интегралов в (1.59)

$$d_{l'}^R \equiv \int_0^\infty P_{nl}(r) r P_{n'l'}(r) dr \quad \text{и} \quad d_{l'}^V \equiv \int_0^\infty P_{nl}(r) \left( \frac{d}{dr} \pm \frac{l+l'+1}{2r} \right) P_{n'l'}(r) dr. \quad (1.60)$$

Подобно (1.58), в кулоновских матричных элементах (1.33) интегрирование по угловым частям одноэлектронных волновых функций ведёт к следующему выражению:

$$\langle \alpha | V | \beta \rangle = \sum_{\lambda=0}^\infty \sum_{m=-\lambda}^\lambda (-1)^{m_1+m_3+m} \begin{pmatrix} l_1 & \lambda & l_2 \\ -m_1 & m & m_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_3 & \lambda & l_4 \\ -m_3 & m & m_4 \end{pmatrix} V_{\alpha\beta}^\lambda. \quad (1.61)$$

Здесь матричный элемент  $V_{\alpha\beta}^\lambda$  определен как

$$V_{\alpha\beta}^\lambda \equiv \langle \nu_1 \nu_4 \| V_\lambda \| \nu_2 \nu_3 \rangle = \sqrt{(2l_1+1)(2l_2+1)(2l_3+1)(2l_4+1)} \begin{pmatrix} l_1 & \lambda & l_2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_3 & \lambda & l_4 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \times R_\lambda(\nu_1 \nu_2 \nu_3 \nu_4), \quad (1.62)$$

где  $\nu \equiv nl (\nu \leq F)$  или  $\nu \equiv n(\varepsilon)l (\nu > F)$ , т.е.  $\nu_j$  определяются двумя квантовыми числами

вместо четырех в (1.33). В (1.61)  $R_\lambda(\nu_1\nu_2\nu_3\nu_4)$  - чисто радиальный матричный элемент, данный интегралом

$$R_\lambda(\nu_1\nu_2\nu_3\nu_4) = \int_0^\infty P_{\nu_1}(r)P_{\nu_2}(r)dr \int_0^r \frac{r'^\lambda}{r'^{\lambda+1}} P_{\nu_3}(r')P_{\nu_4}(r')dr'. \quad (1.63)$$

Радиальные интегралы в (1.59) и (1.62) берутся численно, с заменой бесконечных верхних пределов конечными суммами, которые охватывают расстояния до  $r \leq R$ . В конкретных вычислениях мы выбираем  $R \approx 50$  атомных единиц, т.е. значительно больше, размера атома  $R_A \approx 1$ . Это обеспечивает достаточную точность, потому что обычно подынтегральные выражения уменьшаются быстрее, чем  $1/r^2$ . Если дело обстоит не так, вклад  $r$  по области  $r > R$  находится аналитически, потому что далеко от атома все электронные волновые функции и выражения, которые включают кулоновское межэлектронное взаимодействие, существенно упрощаются.

Специфика атомной проблемы заключается в присутствии ядерного кулоновского поля, что требует большего числа точек интегрирования около ядра, т.е. при малых  $r$ . Это достигается введением новой переменной  $\rho = \alpha r + \beta \ln r$ , которая разрешает размещать точки интегрирования с постоянным шагом по  $\rho$ .

Число точек интегрирования по  $\rho$  задается равным приблизительно 1000. После того, как радиальные интегралы рассчитаны, вклад отдельных диаграмм или решение уравнения ПСФО (а в принципе, любых других подобных уравнений) может быть найден сравнительно легко. Это требует интегрирования по переменным одноэлектронной энергии  $\varepsilon$  и суммирования по дискретным возбуждениям  $n$ . Обычно интегралы по  $\varepsilon$  заменяются конечными суммами с точками, расположенными равноудалёно по  $p = \sqrt{2\varepsilon}$ . В результате, больше точек помещено при малых  $\varepsilon$ , где подынтегральные выражения как функции  $\varepsilon$  быстро меняются, в то время как меньше точек находится в области высоких  $\varepsilon$ .

Обычно подынтегральные выражения убывают довольно быстро, и достаточно иметь приблизительно 50 точек в области с верхним пределом, равным приблизительно 5-6 потенциалов ионизации рассматриваемой подоболочки, которая возбуждена или ионизована. Увеличивая число точек по  $\rho$ , можно рассматривать более высокие энергии  $\varepsilon$ . Используя современный персональный компьютер, можно достигнуть весьма больших энергий вылетающих электронов, вплоть до 150-200 Ry. Но чтобы вычислять функции при более высоких  $\varepsilon$ , требуется значительно большая память компьютера.

Существенная трудность численных расчетов в рамках МТВ или ПСФО следуют из того факта, что эти приближения включают энергетические знаменатели, которые, как это замечено в (1.31), (1.34), (1.37) и (1.40), могут стать равными нулю, таким образом вводя полюс в подынтегральные выражения. Чтобы их вычислять, используется следующая идея: сначала отделить сингулярную часть и вычислять ее аналитически, а затем остальную найти численно. Действительно, представим интеграл около особенности как

$$\int_{\varepsilon_n}^{\varepsilon_{n+1}} d\varepsilon Q(\varepsilon) / (\omega + \varepsilon_\nu - \varepsilon + i\eta) \approx -Q(\omega + \varepsilon_\nu) \ln \left| \frac{\omega + \varepsilon_\nu - \varepsilon_n}{\omega + \varepsilon_\nu - \varepsilon_{n+1}} \right| - i\pi Q(\omega + \varepsilon_\nu). \quad (1.64)$$

Здесь  $\varepsilon_n \rightarrow \varepsilon_{n+1}$  - интервал энергии, который включает полюс подынтегрального

выражения в (1.64). Вне этого интервала вычисления выполняются полностью численно, в то время как правая часть (1.64) представляет вклад этого интервала. Точность (1.64) тем выше, чем меньше интервал  $\varepsilon_n \rightarrow \varepsilon_{n+1}$ .

Существенно заметить, что значительная часть диаграмм ПСФО может быть учтена надлежащим выбором одноэлектронных ХФ волновых функций возбужденных состояний. Чем больше многочастичных диаграмм учтено выбором одноэлектронных волновых функций, тем меньше остается для многочастичных поправок. В наших вычислениях мы выбираем такие волновые функции, которые вместе с соответствующими волновыми функциями вакансии образуют определённый терм, т.е. состояние с данным полным угловым моментом  $L$  и спином  $S$ . При этом подходе угловой момент и проекция спина состояний возбужденного электрона и вакансии отдельно не определены. Угловой момент возбужденного электрона, а не только его проекция также не определен в этом подходе. Следующие диаграммы "время вперед" включены этим выбором волновых функций

$$(1.65)$$

Состояния  $i'$ , учтённые в (1.65), имеют ту же самую энергию, то есть  $\varepsilon_i = \varepsilon_{i'}$ . Больше подробностей можно найти в [АМ] и [АЧ].

## 1.8. Параметры угловой анизотропии

Важная характеристика процесса фотоионизации - угловое распределение фотоэлектронов. В дипольном приближении оно особенно просто и определяется для неполяризованного пучка фотонов следующим выражением

$$\frac{d\sigma_{nl}(\omega)}{d\Omega} = \frac{\sigma_{nl}(\omega)}{4\pi} [1 - \beta_{nl}(\omega) P_2(\cos \theta)]. \quad (1.66)$$

Здесь  $nl$  обозначает главное квантовое число  $n$  и угловой момент  $l$  ионизованной подоболочки,  $\Omega$  - телесный угол вылета фотоэлектрона,  $P_2(\cos \theta)$  - полином Лежандра второго порядка,  $\theta$  - угол между фотоэлектронным импульсом и направлениями пучка фотонов;  $\beta_{nl}(\omega)$  называется *параметром угловой анизотропии*. Угол, при котором  $P_2(\cos \theta_M) = 0$  называется *магическим углом*. Он равен  $\theta_M \approx 54.7^\circ$ . Под этим углом поправки к  $d\sigma_{nl}(\omega)/d\Omega$ , обусловленные  $\beta$ , не проявляются.

Для поляризованного света формула углового распределения фотоэлектронов немного

другая

$$\frac{d\sigma_{nl}(\omega)}{d\Omega} = \frac{\sigma_{nl}(\omega)}{4\pi} [1 + (-2)^{-|\mu|} \beta_{nl}(\omega) P_2(\cos \vartheta)]. \quad (1.67)$$

Здесь  $\mu$  характеризует поляризацию поступающего света,  $\mu = 0$  для линейно поляризованного света и  $\mu = \pm 1$  для циркулярно-, лево- и право-поляризованного света, соответственно. Угол  $\vartheta$  - между направлением вектора поляризации и импульса фотоэлектрона.

Парциальное сечение фотоионизации  $\sigma_{nl}^{R,V}(\omega)$   $nl$ -подоболочки в приближении ХФ определяется дипольными матричными элементами (1.60), вычисленными с использованием радиальных частей  $P_{n(\varepsilon)l}(r)$  ХФ волновых функций (1.10), с помощью следующего соотношения [АМ]:

$$\sigma_{nl}^{R,V}(\omega) = 2.689 \frac{\omega N_{nl}}{2l+1} [l |d_{\varepsilon,l-1}^{R,V}|^2 + (l+1) |d_{\varepsilon,l+1}^{R,V}|^2], \quad (10^{-18} \text{ cm}^2). \quad (1.68)$$

Выражение для сечения фотоионизации  $\sigma_{nl}(\omega)$  для  $nl$ -подоболочки в ПСФО подобно (1.68). Но дипольные матричные элементы берутся теперь в ПСФО и сечение определяется соотношением, подобным (1.68):

$$\sigma_{nl}(\omega) = 2.689 \frac{\omega N_{nl}}{2l+1} [l |D_{\varepsilon,l-1}|^2 + (l+1) |D_{\varepsilon,l+1}|^2], \quad (10^{-18} \text{ cm}^2). \quad (1.69)$$

Здесь матричные элементы  $D_{\varepsilon l \pm 1} \equiv D_{nl, \varepsilon l \pm 1}^{V,R}(\omega)$  - решения уравнений ПСФО для радиальных матричных элементов, полученных из (1.37) после интегрирования по угловым и суммирования по спиновым переменным. Полное сечение фотоионизации  $\sigma(\omega)$  выражается через  $\sigma_{nl}(\omega)$ :

$$\sigma(\omega) = \sum_{nl} \sigma_{nl}(\omega), \quad (1.70)$$

где суммирование выполнено по всем  $nl$ -подоболочкам, потенциал ионизации которых  $I_{nl}$  меньше, чем  $\omega$ .

В приближении ХФ параметр угловой анизотропии  $\beta_{nl}(\varepsilon)$  выражается через дипольные радиальные матричные элементы (1.60)

$$\beta_{nl}(\omega) = \frac{1}{(2l+1)[ld_{l-1}^2 + (l+1)d_{l+1}^2]} [l(l-1)d_{l-1}^2 + (l+1)(l+2)d_{l+1}^2 - 6l(l+1)d_{l-1}d_{l+1}\cos(\delta_{l-1} - \delta_{l+1})]. \quad (1.71)$$

Параметр  $\beta_{nl}(\varepsilon)$  в ПСФО может быть получен из (1.71) с помощью следующих подстановок

$$\begin{aligned}
d_{l+1}d_{l-1}\cos(\delta_{l+1}-\delta_{l-1}) &\rightarrow [(\operatorname{Re} D_{l+1}\operatorname{Re} D_{l-1}+\operatorname{Im} D_{l+1}\operatorname{Im} D_{l-1})\cos(\delta_{l+1}-\delta_{l-1})- \\
&\quad -(\operatorname{Re} D_{l+1}\operatorname{Im} D_{l-1}-\operatorname{Im} D_{l+1}\operatorname{Re} D_{l-1})\sin(\delta_{l+1}-\delta_{l-1})]\equiv \\
&\equiv \tilde{D}_{l+1}\tilde{D}_{l-1}\cos(\delta_{l+1}+\Delta_{l+1}-\delta_{l-1}-\Delta_{l-1}), \\
d_{l\pm 1}^2 &\rightarrow \operatorname{Re} D_{l\pm 1}^2+\operatorname{Im} D_{l\pm 1}^2\equiv \tilde{D}_{l\pm 1}^2.
\end{aligned} \tag{1.72}$$

Здесь используются следующие обозначения для дипольных матричных элементов с учётом многоэлектронных корреляций:

$$D_{l\pm 1}(\omega)\equiv \tilde{D}_{l\pm 1}(\omega)\exp[i\Delta_{l\pm 1}(\varepsilon)]; \tag{1.73}$$

где  $\tilde{D}_{l\pm 1}(\omega)$  и  $\Delta_{l\pm 1}$  есть абсолютные значения (модули) амплитуд соответствующих переходов и фазы фотоэлектронов с угловыми моментами  $l\pm 1$ .

В результате, параметр угловой анизотропии в ПСФО определяется следующей формулой

$$\begin{aligned}
\beta_{nl}(\varepsilon) &= \frac{1}{(2l+1)[l|D_{\varepsilon,l-1}|^2+(l+1)|D_{\varepsilon,l+1}|^2]}\{l(l-1)|D_{\varepsilon,l-1}|^2+(l+1)(l+2)|D_{\varepsilon,l+1}|^2+ \\
&\quad 6l(l+1)[(\operatorname{Re} D_{\varepsilon,l-1}\operatorname{Re} D_{\varepsilon,l+1}+\operatorname{Im} D_{\varepsilon,l-1}\operatorname{Im} D_{\varepsilon,l+1})\cos(\delta_{l+1}-\delta_{l-1})- \\
&\quad -(\operatorname{Re} D_{\varepsilon,l-1}\operatorname{Im} D_{\varepsilon,l+1}-\operatorname{Im} D_{\varepsilon,l-1}\operatorname{Re} D_{\varepsilon,l+1})\sin(\delta_{l+1}-\delta_{l-1})]\}\equiv \\
&\equiv \frac{1}{(2l+1)[l\tilde{D}_{\varepsilon,l-1}^2+(l+1)\tilde{D}_{\varepsilon,l+1}^2]}[l(l-1)\tilde{D}_{\varepsilon,l-1}^2+(l+1)(l+2)\tilde{D}_{\varepsilon,l+1}^2- \\
&\quad -6l(l+1)\tilde{D}_{\varepsilon,l-1}\tilde{D}_{\varepsilon,l+1}\cos(\delta_{l+1}+\Delta_{l+1}-\delta_{l-1}-\Delta_{l-1})].
\end{aligned} \tag{1.74}$$

Определение фаз рассеяния вылетающих фотоэлектронов  $\delta_{l\pm 1}\equiv\delta_{l\pm 1}(\varepsilon)$  обычно производится исходя из асимптотики волновой функции.

Около автоионизационных резонансов угловой параметр анизотропии как функция  $\varepsilon$  меняется быстро. Это может быть представлено выражением, подобным (1.50) [2]

$$\beta_{nl}(\zeta)=\frac{X\zeta^2+Y\zeta+Z}{A\zeta^2+B\zeta+c}. \tag{1.75}$$

Здесь

$$X=\sum_{k,k'}a_{kk'}\operatorname{Re}[\tilde{D}_k^*\tilde{D}_{k'}e^{i(\delta_k-\delta_{k'})}], \tag{1.76a}$$

$$Y=\frac{\operatorname{Im}\tilde{D}_d}{\operatorname{Im}\tilde{\Gamma}_{dd}}\sum_{k,k'}a_{kk'}\left\{\operatorname{Re}[(q+i)\tilde{\Gamma}_{dk}^*\tilde{D}_k+(q-i)\tilde{\Gamma}_{dk}\tilde{D}_{k'}^*]e^{i(\delta_k-\delta_{k'})}\right\}, \tag{1.76b}$$

$$Z=\sum_{kk'}a_{kk'}\operatorname{Re}\left\{\left[\tilde{D}_k^*\tilde{D}_k+\frac{\operatorname{Im}\tilde{D}_d}{\operatorname{Im}\tilde{\Gamma}_{dd}}[(iq-1)\tilde{\Gamma}_{dk}^*\tilde{D}_k-(iq+1)\tilde{\Gamma}_{dk}\tilde{D}_{k'}^*]\right]+ \right.$$

$$+ \left( \frac{\text{Im } \tilde{D}_d}{\text{Im } \tilde{\Gamma}_{dd}} \right)^2 (q^2 + 1) \tilde{\Gamma}_{dk}^* \tilde{\Gamma}_{dk} \left] e^{i(\delta_k - \delta_{k'})} \right\}, \quad (1.76\text{в})$$

$$\zeta = (\omega - \omega_d - \text{Re } \tilde{\Gamma}_{dd}) / \text{Im } \tilde{\Gamma}_{dd}, \quad (1.76\text{г})$$

$$A = \frac{\sigma_0}{4\pi},$$

$$B = 2q\rho^2 A, \quad (1.76\text{д})$$

$$C = (1 - \rho^2 + q^2 \rho^2) A,$$

$$a_{kk'} = \frac{1}{2l+1} \begin{pmatrix} l-1 & 3\sqrt{l(l+1)} \\ 3\sqrt{l(l+1)} & l+2 \end{pmatrix}. \quad (1.76\text{е})$$

Здесь параметры  $\sigma_0, \rho$  и  $q$  определены как в (1.50). Индексы  $k$  и  $k'$  в суммах обозначают переходы  $l \rightarrow l \pm 1$ .

Как было упомянуто выше, дипольное приближение верно, если длина волны ионизирующего излучения  $\lambda$  намного больше, чем радиус атома  $r_A$ , фактически радиус ионизуемой подболочки  $r_i$ . Таким образом дипольное приближение верно, если  $\omega \ll 2\pi c / r_i$ . Однако, дипольный параметр  $r_i / \lambda \ll 1$  входит в сечение фотоионизации во второй степени, в то время как в параметр угловой анизотропии  $\beta$  - в первой. По этой причине и из-за некоторых специфических взаимных компенсаций вкладов разных релятивистских поправок к сечению фотоионизации [3], с ростом  $\omega$  недипольные эффекты проявляются сначала в угловых распределениях. Формулы (1.66) и (1.67) меняются включением членов, пропорциональных первой степени дипольного параметра [4]:

$$\frac{d\sigma_{nl}(\omega)}{d\Omega} = \frac{\sigma_{nl}(\omega)}{4\pi} [1 - \beta_{nl}(\omega) P_2(\cos \theta) + \kappa \gamma_{nl}(\omega) P_1(\cos \theta) + \kappa \eta_{nl}(\omega) P_3(\cos \theta)]. \quad (1.77)$$

Здесь  $\kappa = \omega / c$  и  $P_i(\cos \theta)$  - полиномы Лежандра. Под магическим углом (см. (1.66)) все поправки к сечению  $d\sigma_{nl}(\omega)/d\Omega$  обусловлены недипольными компонентами.

Недипольные параметры угловой анизотропии  $\gamma(\omega)$  и  $\eta(\omega)$  определяются следующим образом [5]:

$$\begin{aligned} \gamma_{nl}(\omega) = & \frac{3}{5[l d_{l-1}^2 + (l+1) d_{l+1}^2]} \times \\ & \times \left\{ \frac{l+1}{2l+3} d_{l+1} [3(l+2) q_{l+2} \cos(\delta_{l+2} - \delta_{l+1}) - l q_l \cos(\delta_l - \delta_{l+1})] - \right. \\ & \left. - \frac{l}{2l+1} d_{l-1} [3(l-1) q_{l-2} \cos(\delta_{l-2} - \delta_{l-1}) - (l+1) q_l \cos(\delta_l - \delta_{l-1})] \right\} \end{aligned} \quad (1.78)$$

$$\begin{aligned}
\eta_{nl}(\omega) = & \frac{3}{5[l d_{l-1}^2 + (l+1)d_{l+1}^2]} \times \\
& \times \left\{ \frac{(l+1)(l+2)}{(2l+1)(2l+3)} q_{l+2} [5l d_{l-1} \cos(\delta_{l+2} - \delta_{l-1}) - (l+3)d_{l+1} \cos(\delta_{l+2} - \delta_{l+1})] - \right. \\
& - \frac{(l-1)l}{(2l+1)(2l+3)} q_{l-2} [5(l+1)d_{l+1} \cos(\delta_{l-2} - \delta_{l+1}) - (l-2)d_{l-1} \cos(\delta_{l-2} - \delta_{l-1})] + \\
& \left. + 2 \frac{l(l+1)}{(2l-1)(2l+3)} q_l [(l+2)d_{l+1} \cos(\delta_l - \delta_{l+1}) - (l-1)d_{l-1} \cos(\delta_l - \delta_{l-1})] \right\}.
\end{aligned} \tag{1.79}$$

Здесь матричные элементы  $d_{l\pm 1}$  определены с помощью (1.60), в то время как  $q_{l\pm 2,0}$  в г-форме даются следующим соотношением

$$q_{l\pm 2,0} = \frac{1}{2} \int_0^\infty P_{nl}(r) r^2 P_{d\pm 2,l}(r) dr. \tag{1.80}$$

Мы не будем использовать форму скорости для матричного элемента  $q_{l\pm 2,0}$ , но, вместо этого, выполним вычисления недипольных параметров в ПСФО, где результаты в формах «длины» и «скорости» [см. (1.2) и (1.3)] совпадают.

Поскольку обычно в эксперименте по исследованию углового распределения фотоэлектронов используются источники линейно поляризованного излучения, вместо (1.77) более удобно использовать иную форму записи этого выражения [6]:

$$\frac{d\sigma_{nl}(\omega)}{d\Omega} = \frac{\sigma_{nl}(\omega)}{4\pi} [1 + \beta_{nl} P_2(\cos \Theta) + (\delta_{nl}^C + \gamma_{nl}^C \cos^2 \Theta) \sin \Theta \cos \Phi]. \tag{1.81}$$

Здесь  $\Theta$  -полярный угол между направлениями скорости фотоэлектрона  $\mathbf{v}$  и поляризации фотона  $\mathbf{e}$ , а  $\Phi$  есть азимутальный угол, определяемый проекцией  $\mathbf{v}$  в плоскости, ортогональной  $\mathbf{e}$  и включающей вектор скорости фотона. Обратим внимание, что под магическим углом  $\Theta_M$  поправки к дипольному сечению определяются лишь комбинацией параметров  $(\gamma_{nl}^C + 3\delta_{nl}^C)$ , которую мы будем называть *магической*.

Недипольные параметры в (1.77) и (1.81) связаны простыми соотношениями [7]:

$$\frac{\gamma_{nl}^C}{5} + \delta_{nl}^C = \kappa \gamma_{nl}, \quad \frac{\gamma_{nl}^C}{5} = -\kappa \eta_{nl}. \tag{1.82}$$

Выражения для  $\gamma_{nl}(\omega)$  и  $\eta_{nl}(\omega)$  в ПСФО могут быть получены из (1.78) и (1.79) с использованием следующих подстановок:



$$\begin{aligned}
& d_{l\pm 1} q_{l\pm 2,0} \cos(\delta_{l\pm 2,0} - \delta_{l\pm 1}) \rightarrow \\
& \left[ (\operatorname{Re} D_{l\pm 1} \operatorname{Re} Q_{l\pm 2,0} + \operatorname{Im} D_{l\pm 1} \operatorname{Im} Q_{l\pm 2,0}) \cos(\delta_{l\pm 2,0} - \delta_{l\pm 1}) - \right. \\
& \left. - \operatorname{Re} D_{l\pm 1} \operatorname{Im} Q_{l\pm 2,0} - \operatorname{Im} D_{l\pm 1} \operatorname{Re} Q_{l\pm 2,0} \right] \sin(\delta_{l\pm 2,0} - \delta_{l\pm 1}) \Big] \\
& d_{l\pm 1}^2 \rightarrow \operatorname{Re} D_{l\pm 1}^2 + \operatorname{Im} D_{l\pm 1}^2.
\end{aligned} \tag{1.83}$$

Здесь

$$Q_{l\pm 2,0}(\omega) \equiv \tilde{Q}_{l\pm 2,0}(\omega) \exp[i\Delta_{l\pm 2,0}(\varepsilon)], \dots \tag{1.84}$$

где  $\tilde{Q}_{l\pm 2,0}(\omega)$  и  $\Delta_{l\pm 2,0}$ , есть абсолютные значения (модули) и фазы амплитуд соответствующих переходов, а  $\delta_{l\pm 2,0}$  - фазы фотоэлектронов с угловыми моментами  $l \pm 2, 0$ .

Квадрупольные матричные элементы  $Q_{l\pm 2,0}$  мы получаем из решения радиальной части ПСФО квадрупольного уравнения, которое подобно (1.37):

$$\langle v_1 | Q(\omega) | v_2 \rangle = \langle v_1 | \hat{q} | v_2 \rangle + \sum_{v_3, v_4} \frac{\langle v_3 | Q(\omega) | v_4 \rangle (n_{v_4} - n_{v_3}) \langle v_4 v_1 | U | v_3 v_2 \rangle}{\varepsilon_{v_4} - \varepsilon_{v_3} + \omega + i\eta(1 - 2n_{v_3})}. \tag{1.85}$$

Здесь в  $r$ -форме  $\hat{q} = r^2 P_2(\cos \theta)$ . Численная процедура для решения (1.85) в основном подобна дипольной. Это уравнение может быть обобщено так же, как уравнения для дипольного случая, с тем, чтобы учитывать эффекты статической и динамической перестроек, т.е. того, что входит в ОПСФО и ОПСФОП.

## 1.9. Другие характеристики фотоионизации

В этом Разделе мы обсудим некоторые другие характеристики фотоионизации, а именно поляризуемости и параметры поляризации фотоэлектронов.

Атомная дипольная поляризуемость  $\alpha_d(\omega)$  выражается через силы осциллятора  $g_{vv'}$  и сечение фотоионизации  $\sigma(\omega)$  с помощью следующей формулы

$$\alpha_d(\omega) = \sum_{j \leq F, k > F} \frac{g_{jk}}{\omega_{jk}^2 - \omega^2} + \frac{c}{2\pi^2} \int_0^\infty \frac{\sigma(\omega') d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2 + i\omega\eta}. \quad \eta \rightarrow 0 \tag{1.86}$$

Вычисляя силы осциллятора  $g_{vv'}$  и сечение фотоионизации  $\sigma(\omega)$  с использованием процедур, описанных выше, можно получить атомные поляризуемости. Как видно из (1.86),  $\alpha_d(\omega)$  – комплексная величина, ее мнимая часть пропорциональна  $\sigma(\omega)$ . Дипольная поляризуемость представляет интерес, так как определяет сечение упругого рассеяния фотона на атоме и электрон - атомный потенциал взаимодействия на больших расстояниях.

Взаимодействие между двумя сферически симметрическими атомами А и В на больших расстояниях  $R_{AB} \gg R_{A,B}$ ,  $V_{AB}(R_{AB}) = -C_6^{AB} / R_{AB}^6$ , также выражено через суммы по

силах осциллятора  $g_{jk}$  и интегралам по плотности сил  $g_{j\varepsilon} \equiv c\sigma_j(\omega)/2\pi^2$  осциллятора ( $\varepsilon = \omega - I_j$ )

$$C_6^{AB} = -\frac{3}{2} \sum_{\substack{j \leq F \\ k > F}} \sum_{\substack{j' \leq F \\ k' > F}} \frac{g_{jk}^A g_{j'k'}^B}{\omega_{jk} \omega_{j'k'} (\omega_{jk} + \omega_{j'k'})}, \quad (1.87)$$

где  $\omega_{jk} = \varepsilon_k + I_j$  и суммирование по  $k, k' > F$  подразумевает также интегрированию по непрерывному спектру с одним возбуждённым электроном и с одной вакансией атомов  $A$  и  $B$ , соответственно.

Важные характеристики процесса фотоионизации - параметры спиновой поляризации фотоэлектрона, которые определяют ориентацию спина фотоэлектронов. Сравнительно давно было продемонстрировано, что фотоэлектроны имеют среднюю ориентацию спина, отличную от нуля [8]. Формула для потока фотоэлектронов  $I_{JJ'}(\vec{x}, \vec{s})$ , который возникает при фотоионизации атома с полным угловым моментом начального состояния атома  $J$  и конечного состояния иона  $J'$ , и для соответствующих параметров спиновой поляризации  $A^j(\omega)$ ,  $\zeta^j(\omega)$  и  $\xi^j(\omega)$ , где  $j$  полный момент ионизируемого электрона, были получены в [9]. Там читатель может найти необходимые детали. Для циркулярного поляризованного света имеем [10]

$$I_{JJ'}(\omega) = \sum_j \frac{\sigma_{njl}}{8\pi} \left\{ 1 - \frac{1}{2} \beta_{nl}(\omega) \left[ \frac{3}{2} (\vec{x}\vec{s})^2 - \frac{1}{2} \right] + A^j(\omega) (\vec{s}\vec{s}_\gamma) - \right. \\ \left. - \zeta^j(\omega) \left[ \frac{3}{2} (\vec{x}\vec{s}_\gamma)(\vec{x}\vec{s}) - \frac{1}{2} (\vec{s}\vec{s}_\gamma) \right] + \xi^j(\omega) [\vec{s}(\vec{x} \times \vec{k}_\gamma)(\vec{x}\vec{k}_\gamma)] \right\} \quad (1.88)$$

Здесь  $s_\gamma$  и  $s$  – единичные векторы в направлениях спина фотона и фотоэлектрона,  $\mathbf{x}$  – направление движения фотоэлектрона, и  $\mathbf{k}_\gamma$  – единичный вектор в направлении движения фотона. Полный момент ионизируемого электрона  $j$  может иметь два значения,  $j = l \pm 1/2$ . Подобное выражение для линейно поляризованного света может быть найдено в [10]. Параметры  $A^j(\omega)$ ,  $\zeta^j(\omega)$  и  $\xi^j(\omega)$  даются следующими отношениями:

$$A^j(\omega) = \frac{(-1)^{j-l-1/2} l(l+1)}{2j+1} \frac{d_{l+1}^2 - d_{l-1}^2}{ld_{l-1}^2 + (l+1)d_{l+1}^2}, \\ \zeta^j(\omega) = \frac{2(-1)^{j-l-1/2} l(l+1)}{(2j+1)(2l+1)} [(l+2)d_{l+1}^2 - (l-1)d_{l-1}^2 - 3d_{l+1}d_{l-1} \cos(\delta_{l+1} - \delta_{l-1})] \times \\ \times [ld_{l-1}^2 + (l+1)d_{l+1}^2]^{-1}, \\ \xi^j(\omega) = \frac{3(-1)^{j-l-1/2} l(l+1)}{2j+1} \frac{d_{l+1}d_{l-1} \sin(\delta_{l+1} - \delta_{l-1})}{ld_{l-1}^2 + (l+1)d_{l+1}^2}. \quad (1.89)$$

В ПСФО параметры  $A^j(\omega)$ ,  $\zeta^j(\omega)$  и  $\xi^j(\omega)$  могут быть получены аналогично (1.74), (1.78)

и (1.77) после использования подстановок (1.72, 1.83).

## 1.10. Атомы с полузаполненными подоболочками

Применение теории многих тел к атомам с незаполненными оболочками усложнено тем фактом, что основное состояние этих объектов вырождено. Поэтому, основное состояние должно быть, в качестве первого шага вычислений, перестроено таким образом, чтобы снять вырождение, на эксперименте отсутствующее. Однако, существует одно исключение из этого общего правила, для которого подход теории многих тела может быть применен почти так же просто как и для атомов со всеми замкнутыми подоболочками. Мы имеем в виду атомы с полузаполненными оболочками, где по меньшей мере одна из подоболочек содержит половину полного возможного числа электронов.

Известно, что для этих атомов верно так называемое правило Хунда, которое утверждает, что в полузаполненной подоболочке все электроны должны иметь одну и ту же проекцию спина [11]. Они могут обмениваться только с электронами той же самой проекции спина из других подоболочек. В результате, каждая подоболочка расщепляется на два уровня со спином «вверх» и «вниз». Таким образом, все электроны могут быть разделены на две группы различных частиц, электроны типов «вверх» и «вниз». Обмен существует только между электронами одной и той же проекции спина.

Уравнения, ранее используемые для описания фотоионизации, должны быть обобщены так, чтобы позволить описание системы двух видов различных частиц. Так, вместо уравнения ХФ (1.10) мы имеем систему уравнений:

$$(\hat{H}_{\uparrow(\downarrow)}^{HF} + \hat{V}_{\downarrow(\uparrow)}^H) \phi^{\uparrow(\downarrow)}(\vec{r}) = \varepsilon^{\uparrow(\downarrow)} \phi^{\uparrow(\downarrow)}(\vec{r}). \quad (1.90)$$

где  $\uparrow(\downarrow)$  обозначает «вверх» («вниз») электроны, соответственно. В (1.90) оператор  $\hat{H}_{\uparrow(\downarrow)}^{HF}$  есть ХФ одноэлектронный гамильтониан для «вверх» («вниз») электронов,  $V_{\downarrow(\uparrow)}^H$  - потенциал Хартри для «вниз» («вверх») электронов,  $\varepsilon^{\uparrow(\downarrow)}$  и  $\phi^{\uparrow(\downarrow)}$  - энергии и волновые функции «вниз» («вверх») электронов, соответственно.

В ХФ дипольные  $d_{l'\uparrow\downarrow}^{R,V}$  и квадрупольные  $q_{l'\uparrow\downarrow}^{R,V}$  матричные элементы даются отношениями, подобными (1.60) и (1.80):

$$d_{l'\uparrow(\downarrow)}^R \equiv \int_0^\infty P_{nl\uparrow(\downarrow)}(r) r P_{n'(\varepsilon)l'\uparrow(\downarrow)}(r) dr; \quad d_{l'\uparrow(\downarrow)}^V \equiv \int_0^\infty P_{nl\uparrow(\downarrow)}(r) \left( \frac{d}{dr} \pm \frac{l+l'+1}{2r} \right) P_{n'(\varepsilon)l'\uparrow(\downarrow)}(r) dr \quad (1.91)$$

$$q_{l'\uparrow(\downarrow)} = \frac{1}{2} \int_0^\infty P_{nl\uparrow(\downarrow)}(r) r^2 P_{n\pm 2, l'\uparrow(\downarrow)}(r) dr, \quad (1.92)$$

где  $P_{nl\uparrow, \downarrow}(r)$  - радиальные части решений  $\phi^{\uparrow(\downarrow)}(\vec{r})$  (1.90).

Подобно уравнений ХФ, должны быть изменены ПСФО (ОПСФО, ОПСФОП) уравнения, образуя так называемое я спин – поляризованное ПСФО или СП ПСФО (а

также СП ОПСФО, СП ОПСФОП). Уравнение для амплитуды фотоионизации  $\hat{D}(\omega)$  (141a) в СП ПСФО может быть представлено следующим образом:

$$(\hat{D}_\uparrow(\omega)\hat{D}_\downarrow(\omega)) = (\hat{d}_\uparrow(\omega)\hat{d}_\downarrow(\omega)) + (\hat{D}_\uparrow(\omega)\hat{D}_\downarrow(\omega)) \times \begin{pmatrix} \hat{\chi}_{\uparrow\uparrow} & 0 \\ 0 & \hat{\chi}_{\downarrow\downarrow} \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} U_{\uparrow\uparrow} & V_{\uparrow\downarrow} \\ V_{\downarrow\uparrow} & U_{\downarrow\downarrow} \end{pmatrix}. \quad (1.93)$$

Аналогично, эффективное межэлектронное взаимодействие в СП ПСФО  $\hat{\Gamma}$  может быть представлено в матричной форме, которая обобщает уравнение (1.41b):

$$\begin{pmatrix} \hat{\Gamma}_{\uparrow\uparrow} & \hat{\Gamma}_{\uparrow\downarrow} \\ \hat{\Gamma}_{\downarrow\uparrow} & \hat{\Gamma}_{\downarrow\downarrow} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} U_{\uparrow\uparrow} & V_{\uparrow\downarrow} \\ V_{\downarrow\uparrow} & U_{\downarrow\downarrow} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} U_{\uparrow\uparrow} & V_{\uparrow\downarrow} \\ V_{\downarrow\uparrow} & U_{\downarrow\downarrow} \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} \hat{\chi}_{\uparrow\uparrow} & 0 \\ 0 & \hat{\chi}_{\downarrow\downarrow} \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} \hat{\Gamma}_{\uparrow\uparrow} & \hat{\Gamma}_{\uparrow\downarrow} \\ \hat{\Gamma}_{\downarrow\uparrow} & \hat{\Gamma}_{\downarrow\downarrow} \end{pmatrix}. \quad (1.94)$$

В (1.93) и (1.94)  $U^{\uparrow\uparrow(\downarrow\downarrow)}$  определяется из (1.37), но для электронов с теми же самыми проекциями спинов, в то время как  $V^{\uparrow\downarrow(\downarrow\uparrow)}$  определяется из (1.33), но для электронов с противоположными проекциями спинов.

Уравнения (1.90, 1.93, 1.94) могут быть решены численно так же, как (1.10) и (1.41a, b) и сечение фотоионизации в СП ПСФО даётся (1.69), где  $N_{nl} |\hat{D}(\omega)|^2$  заменяется следующим выражением

$$N_{nl} |\hat{D}(\omega)|^2 \rightarrow N_{nl}^{\uparrow} |\hat{D}_\uparrow(\omega)|^2 + N_{nl}^{\downarrow} |\hat{D}_\downarrow(\omega)|^2, \quad (1.95)$$

где  $N_{nl} = N_{nl}^{\uparrow} + N_{nl}^{\downarrow}$ , с  $N_{nl}^{\uparrow(\downarrow)}$  - числа электронов на  $nl$  «вверх» ("вниз") уровнях, соответственно. Парциальное сечение фотоионизации  $nl$  «вверх» ("вниз") уровней в СП ПСФО даётся, формулой, подобной (1.69):

$$\sigma_{nl\uparrow(\downarrow)}(\omega) = 2.689 \frac{\omega N_{nl}}{2l+1} [l |D_{\varepsilon, l-1\uparrow(\downarrow)}|^2 + (l+1) |D_{\varepsilon, l+1\uparrow(\downarrow)}|^2], \quad (10^{-18} \text{ cm}^2). \quad (1.96)$$

Дипольный параметр угловой анизотропии фотоэлектронов с  $nl$  «вверх» ("вниз") уровней в СП ПСФО получается обобщением уравнения (1.74)

$$\begin{aligned} \beta_{nl\uparrow(\downarrow)}(\varepsilon) = & \frac{1}{(2l+1)[l\tilde{D}_{\varepsilon, l-1\uparrow(\downarrow)}^2 + (l+1)\tilde{D}_{\varepsilon, l+1\uparrow(\downarrow)}^2]} [l(l-1)\tilde{D}_{\varepsilon, l-1\uparrow(\downarrow)}^2 + (l+1)(l+2)\tilde{D}_{\varepsilon, l+1\uparrow(\downarrow)}^2 - \\ & - 6l(l+1)\tilde{D}_{\varepsilon, l-1\uparrow(\downarrow)}\tilde{D}_{\varepsilon, l+1\uparrow(\downarrow)} \cos(\delta_{l-1\uparrow(\downarrow)} + \Delta_{l-1\uparrow(\downarrow)} - \delta_{l+1\uparrow(\downarrow)} - \Delta_{l+1\uparrow(\downarrow)})], \end{aligned} \quad (1.97)$$

где

$$D_{l\pm 1\uparrow(\downarrow)}(\omega) \equiv \tilde{D}_{l\pm 1\uparrow(\downarrow)}(\omega) \exp[i\Delta_{l\pm 1\uparrow(\downarrow)}(\varepsilon)]; \quad (1.98)$$

Недипольные параметры угловой анизотропии фотоэлектронов с  $nl$  «вверх» ("вниз")

уровней в СП ПСФО получается обобщением уравнений (1.78) и (1.79):

$$\begin{aligned}
\gamma_{nl\uparrow(\downarrow)}(\omega) &= \frac{3}{5[(l+1)\tilde{D}_{l+1\uparrow(\downarrow)}^2 + l\tilde{D}_{l-1\uparrow(\downarrow)}^2]} \times \\
&\times \left\{ \frac{(l+1)}{2l+3} \tilde{D}_{l+1\uparrow(\downarrow)} [3(l+2)\tilde{Q}_{l+2\uparrow(\downarrow)} \cos(\tilde{\delta}_{l+2\uparrow(\downarrow)} - \tilde{\delta}_{l+1\uparrow(\downarrow)}) - l\tilde{Q}_{l\uparrow(\downarrow)} \cos(\tilde{\delta}_{l\uparrow(\downarrow)} - \tilde{\delta}_{l+1\uparrow(\downarrow)})] - \right. \\
&- \frac{l}{2l+1} \tilde{D}_{l-1\uparrow(\downarrow)} [3(l-1)\tilde{Q}_{l-2\uparrow(\downarrow)} \cos(\tilde{\delta}_{l-2\uparrow(\downarrow)} - \tilde{\delta}_{l-1\uparrow(\downarrow)}) - (l+1)\tilde{Q}_{l\uparrow(\downarrow)} \cos(\tilde{\delta}_{l\uparrow(\downarrow)} - \tilde{\delta}_{l-1\uparrow(\downarrow)})] \Big\}, \\
\eta_{nl\uparrow(\downarrow)}(\omega) &= \frac{3}{5[(l+1)\tilde{D}_{l+1\uparrow(\downarrow)}^2 + l\tilde{D}_{l-1\uparrow(\downarrow)}^2]} \times \\
&\times \left\{ \frac{(l+1)(l+2)}{(2l+1)(2l+3)} \tilde{Q}_{l+2\uparrow(\downarrow)} \left[ 5l\tilde{D}_{l-1\uparrow(\downarrow)} \cos(\tilde{\delta}_{l+2\uparrow(\downarrow)} - \tilde{\delta}_{l-1\uparrow(\downarrow)}) - (l+3)\tilde{D}_{l+1\uparrow(\downarrow)} \cos(\tilde{\delta}_{l+2\uparrow(\downarrow)} - \tilde{\delta}_{l+1\uparrow(\downarrow)}) \right] \right. \\
&- \frac{(l-1)l}{(2l+1)(2l+1)} \tilde{Q}_{l-2\uparrow(\downarrow)} \left[ 5(l+1)\tilde{D}_{l+1\uparrow(\downarrow)} \cos(\tilde{\delta}_{l-2\uparrow(\downarrow)} - \tilde{\delta}_{l+1\uparrow(\downarrow)}) - (l-2)\tilde{D}_{l-1\uparrow(\downarrow)} \cos(\tilde{\delta}_{l-2\uparrow(\downarrow)} - \tilde{\delta}_{l-1\uparrow(\downarrow)}) \right] + \\
&+ 2\frac{l(l+1)\tilde{Q}_{l\uparrow(\downarrow)}}{(2l-1)(2l+3)} \left[ (l+2)\tilde{D}_{l+1\uparrow(\downarrow)}\tilde{D}_{l+1\uparrow(\downarrow)} \cos(\tilde{\delta}_{l\uparrow(\downarrow)} - \tilde{\delta}_{l+1\uparrow(\downarrow)}) - (l-1)\tilde{D}_{l-1\uparrow(\downarrow)}\tilde{D}_{l-1\uparrow(\downarrow)} \cos(\tilde{\delta}_{l\uparrow(\downarrow)} - \tilde{\delta}_{l-1\uparrow(\downarrow)}) \right] \Big\}.
\end{aligned} \tag{1.100}$$

где

$$Q_{l\pm 2,0\uparrow(\downarrow)}(\omega) \equiv \tilde{Q}_{l\pm 2\uparrow(\downarrow)}(\omega) \exp[i\Delta_{l\pm 1,0\uparrow(\downarrow)}(\varepsilon)]; \tag{1.101}$$

и  $\tilde{\delta}_{l_j\uparrow(\downarrow)} = \delta_{l_j\uparrow(\downarrow)} + \Delta_{l_j\uparrow(\downarrow)}$ . (см (1.73))

Интересно заметить, что расстояние по энергии между «вверх» и «вниз» уровнями с теми же самыми квантовыми числами  $n$ , и  $l$  намного больше величины спин-орбитального расщепления во всех, кроме самых тяжелых атомов. Это ясно, так как обменное взаимодействие обычно больше, чем релятивистское спин-орбитальное взаимодействие.

## 1.11 Атомы с незаполненными оболочками

Теория фотоионизации атомов с незаполненными оболочками технически очень сложна. Причина - это упомянутое выше вырождение основного состояния и возможность обмена моментом между возбужденной электрон - дырочной парой и остовом (см., к примеру, [12]). Только одно ПСФО обобщение, представленное в [13], кажется надежным, потому что дает те же самые результаты в форме «длины», и «скорости» и выполняет правило сумм. Оно сохраняет полный угловой момент в начальном (фотон + атом), промежуточном и конечном состояниях, т.е. полный момент фотоэлектрона и иона-остатка. Для простоты, всюду в этой книге мы ограничиваемся так называемой  $LS$ -связью,

в которой полный момент  $L$  и полный спин  $S$  сохраняются по отдельности.

Два случая, а именно ионизацию самой открытой подоболочки непосредственно и замкнутой подоболочки в присутствии открытой нужно рассматривать по-другому из-за сложности связей всех угловых моментов и спинов в полные. Начнем с фотоионизации открытой оболочки. Амплитуда фотоионизации в ХФ определяется из следующего выражения [13, АС].

$$\langle \varepsilon_3 l_3, L_3 S_3 \parallel d \parallel n_1 l_1, LS \rangle = \delta_{SS_3} \sqrt{2S+1} C_{LS', L_2 L_1 S_1}^{l_1 LS_1} \langle \varepsilon_3 l_3 \parallel d \parallel n_1 l_1 \rangle. \quad (1.102)$$

Здесь  $\varepsilon_3, l_3$  - энергия и угловой момент фотоэлектрона,  $n_1 l_1$  - главное квантовое число и угловой момент созданной вакансии;  $LS$  - полный угловой момент и спин незамкнутой подоболочки  $(n_1 l_1)^q (LS), q < 4l_1 + 2$ , где  $4l_1 + 2$  - полное число электронов в замкнутой подоболочке  $l_1$  и  $\langle \varepsilon_3 l_3 \parallel d \parallel n_1 l_1 \rangle$  - обычный приведенный дипольный матричный элемент, данный в (1.58).

Уравнения ПСФО для открытой оболочки намного более сложны, чем для замкнутых оболочек (1.37). Они становятся более сложными с ростом числа электронов в открытых оболочках. Поэтому эти уравнения были решены только для атомов с одним электроном или одной вакансией вне замкнутой подоболочки, таких, как Al с одной стороны и Cl, I - с другой [14]. Во всех этих случаях изучались только незамкнутые подоболочки.

Теперь перейдем к фотоионизации замкнутой оболочки в присутствии открытой. Недавно подход, развитый в [13] был обобщен [14, 15] таким способом, что разрешал учитывать несколько подоболочек, одновременно включая открытые. Вычисления были выполнены для  $\text{He}^+$  и I.

Фотоионизация замкнутой подоболочки в присутствии открытых ведет к более сложному конечному состоянию, имеющему три открытые подоболочки, включая вылетающий электрон. Во-первых, угловой момент  $l_1$  ионизированной подоболочки  $n_1 l_1$  и фотоэлектрона  $\varepsilon_3 l_3 - l_3$ , связаны, чтобы привести к конечному состоянию с термом  $^1P$ , поскольку это требуется по правилам дипольного отбора  $[(n_1 l_1)^{4l_1+1} (L_1 S_1) d_3] (^1P)$ , где  $L_1 = l_1, S_1 = 1/2$ . После этого угловые и спиновые моменты открытой подоболочки  $(n_2 l_2)^q (LS), q < 4l_2 + 2$ , складываются, чтобы получить полные угловые и спиновые моменты конечного состояния  $L_3 S_3$ .

Есть несколько возможных значений  $L_3 S_3$ , которые соответствуют числу каналов в фотоионизации закрытой оболочки в присутствии открытой. Соответствующий ХФ матричный элемент дается следующей формулой [15,16]:

$$\langle \varepsilon_3 l_3, L_3 S_3 \parallel d \parallel n_1 l_1, LS \rangle = \delta_{SS_3} \sqrt{2S+1} W_{l_3 L_3 S_3}^{l_1 LS_1} \langle \varepsilon_3 l_3 \parallel d \parallel n_1 l_1 \rangle, \quad (1.103)$$

где  $W_{l_3 L_3 S_3}^{l_1 LS_1} = \sqrt{2(2l_3+1)/(2l+1)} (-1)^{l_1+L-L_3}$ . Заменяя коэффициенты  $C_{LS', L_2 L_1 S_1}^{l_1 LS_1}$  в (7) и (9) из [17] соответствующими значениями  $W_{l_3 L_3 S_3}^{l_1 LS_1}$ , приходим к выражению для кулоновских матричных элементов, которые должны использоваться в ПСФО уравнениях (1.37). Общая процедура решения этих уравнений та же самая для атомов с закрытой [АС] и открытой

оболочкой [13, 18]. В целом, этот подход, получил название ПСФО для незамкнутых оболочек или ПСФОН.

## 1.12. Отрицательные и положительные ионы

Сечения фотоионизации отрицательных ионов представляют дополнительный интерес с точки зрения порогового поведения сечения в этих объектах. Уходящий электрон в отрицательных ионах "чувствует" поле остаточного нейтрального атома, которое имеет короткий радиус действия, вместо кулоновского "хвоста" положительно заряженного иона, когда ионизован нейтральный атом. Сечение отрицательного иона, согласно закону Вигнера [ЛЛ], дается следующей формулой, справедливой вблизи порога ионизации:

$$\sigma_{nl}^{(-)}(\omega) \sim (\omega - I^-)^l, \quad (1.104)$$

где  $l$  - угловой момент ионизованной оболочки. Нет сомнения, что этот закон верен лишь близко к порогу ионизации, но числовое значение слова "близко" остается неясным. На первый взгляд, "близко" или "около" порогов означает справедливость соотношения  $(\omega - I^-) \leq I^-$ . Как оказывается, однако, дело обстоит не так: сечение атомного отрицательного иона следует закону Вигнера только чрезвычайно близко к порогу, при  $(\omega - I^-) \leq 0.1I^-$  [18].

Есть два различных вида отрицательных ионов а именно, "простые" и "сложные", или "поляризационные" отрицательные ионы. "Простые" - те, которые могут быть созданы уже в рамках приближения ХФ [19]. Обычно, однако, потенциал ионизации  $I_{HF}$  в ХФ для этих ионов является слишком малым. Чтобы улучшить ситуацию, мы можем или ввести экспериментальное значение  $I_{exp}$  вместо ХФ потенциала ионизации, или добавить некоторый дополнительный к ядерному заряд  $\Delta Z$ , выбранный так, чтобы  $I_{HF}^{(Z+\Delta Z)} = I_{exp}^Z$ . Это отношение определяет фактически величину  $\Delta Z$ . Все, и ХФ (1.10) и ПСФО (1.37), уравнения должны быть решены для эффективного заряда  $Z_{eff} = (Z + \Delta Z)$ . Другой вариант - это решить те же самые уравнения, пренебрегая различием между  $I_{HF}$  и  $I_{exp}$ . Этот подход нехорош для непосредственного рассмотрения дополнительного электрона.

"Сложные" отрицательные ионы могут быть сформированы, только если учтена поляризация атомного остова дополнительным электроном [20]. Эта поляризация и соответствующие поправки к межэлектронному эффективному взаимодействию и к эффективному фотон-электронному взаимодействию выходят за рамки ХФ и ПСФО [АИЧЧ]. Обширные расчеты фотоионизации "сложных" отрицательных ионов были выполнены сравнительно недавно (см. [21] и ссылки там).

Нет ничего специфического в фотоионизации положительных ионов, если они принадлежат одной из следующих групп: имеют только заполненные, полузаполненные подоболочки и/или дополнительный электрон вне заполненной оболочки (или дырку в ней). Во всех этих случаях методы, описанные выше, могут использоваться без каких-либо специфических трудностей. Фактически, положительные ионы - более простые объекты, чем нейтральные атомы, с точки зрения скорости сходимости вычислительных процедур.

Подходы, развитые в предыдущих разделах могут применяться к атомам и ионам, находящимся не только в основном, но и в возбужденных состояниях. Это особенно просто, когда рассматриваемое состояние представляет собой замкнутую или

полузаполненную оболочку, а также имеет один электрон (или одну вакансию) вне заполненных (полузаполненных оболочек).

Обсуждавшиеся методы – ПСФО и МТВ применимы и при рассмотрении простых молекул. Имеющих всего несколько атомов. Решающим осложнением при рассмотрении молекул является отсутствие сферической симметрии и, как следствие, невозможность проведения аналитически интегрирования по угловым переменным. Именно поэтому ПСФО уравнения для молекул не являются одномерными: для цилиндрически симметричных молекул они двумерны, а для лишённых и этой симметрии – они трёхмерны. Но даже современные персональные компьютеры, не говоря уже о стационарных вычислительных системах, способны справиться с решением ПСФО и им подобных уравнений методом «грубой силы», т.е. решая прямо трёхмерные уравнения.

### 1.13. Эндодральные атомы – эффект отражения фотоэлектронов

В течение прошлого десятилетия были обнаружены новые атомо-подобные объекты, состоящие из многих углеродистых атомов и образующие закрытую почти "пустую" и двухмерную поверхность, так называемый фуллерен [22]. Большое внимание уделялось исследованию их структуры, используя данные фотопоглощения. Оказалось, что все электроны атомов углерода, кроме  $1s^2$ , в большой степени коллективизированы. В результате, спектр фотопоглощения этих объектов характеризуется видным максимумом, называемым *Гигантский резонанс* (см. Раздел 1.5, [23, 24] и ссылки там). Общая мощность этого резонанса, его полная *сила осциллятора*, близка к полному числу связанных электронов фуллеренов. Фуллерены – сложные объекты для проведения *ab initio* вычислений. Поэтому приходится использовать существенное упрощения, чтобы исследовать их сечения фотоионизации и другие свойства.

Фуллерен имеют довольно специфическую и необычную особенность: почти любой атом из периодической таблицы может быть расположен внутри фуллерена, таким образом создавая так называемые *эндодральные атомы*, состоящие из фуллерена  $F$  и включённого в него атома  $A$ ,  $A@F$ . Фактически, не только один, но также и несколько атомов могут быть помещены внутрь фуллерена, особенно внутрь структуры, которая состоит из шестидесяти или даже больше атомов углерода. На свойства и характеристик поведения внутреннего атома, например его сечение фотоионизации и распад созданных в таком процессе вакансий, сильно влияет окружающая фуллереновая оболочка.

Это представляет интерес, чтобы увидеть, как меняется под влиянием фуллерена, наиболее исследованным из которых является  $C_{60}$ , сечение фотоионизации и вероятность последующего распада вакансий в эндодральных атомах –  $A@C_{60}$ . Предложенные методы могли быть применены к фуллеренам с другим числом атомов углерода, отличным от 60. Результаты получены нами с использованием очень простой модели и на основе существующих экспериментальных данных.

Мы рассмотрим два самых важных типа воздействия на сечение фотоионизации атома, помещенного внутри фуллереновой оболочки: отражение фотоэлектронной волны статическим полем фуллереновой оболочки и модификацию налетающего фотона из-за динамического отклика коллективизированных электронов фуллерена.

Таким образом, мы исследуем процессы, которые хотя и имеют в некоторых случаях относительно малые сечения и вероятности, отличаются от других процессов с помощью методов электронной спектроскопии или при проведении экспериментов на совпадение.



Для конкретности, мы сконцентрируемся только на одном типе фуллерена, а именно  $C_{60}$ , и предположим для простоты, что атом  $A$  расположен в центре почти сферически-симметричной оболочки  $C_{60}$ . Заметим, что действие фуллереновой оболочки на фотоэлектронную волну ведет к интерференции прямых и отраженных фотоэлектронных волн от атома  $A$ .

Так как толщина  $C_{60}$ -оболочки  $\Delta$  меньше, чем его радиус  $R_C$ , для фотоэлектронов низкой энергии можно заменить  $C_{60}$ -потенциал псевдопотенциалом нулевой толщины [25, 26]:

$$V(r) = -V_0 \delta(r - R). \quad (1.105)$$

Параметр  $V_0$  определяется из условия, чтобы энергия связи дополнительного электрона в отрицательном ионе  $C_{60}^-$  была равна его наблюдаемой на опыте величине. Дополнение потенциала (1.106) может быть учтено аналитически [27, 28], если выразить парциальную волну с угловым моментом  $l$  через так называемые регулярное  $u_{kl}(r)$  и нерегулярное  $v_{kl}(r)$  в точке  $r \rightarrow 0$  решения атомного ХФ уравнения для фотоэлектрона с импульсом  $k = \sqrt{2\varepsilon}$ , где  $\varepsilon$  - энергия фотоэлектронов, связанная с частотой  $\omega$  фотона соотношением  $\varepsilon = \omega - I_A$ , и  $I$  - потенциал ионизации атома  $A$ .

Включение (1.106) ведет к фактору  $F_l(k)$  в амплитуде фотоионизации, который зависит только от линейных  $k$  и угловых  $l'$  моментов фотоэлектрона [28]:

$$F_l(k) = \cos \Delta\delta_l(k) \left[ 1 - \tan \Delta\delta_l(k) \frac{v_{kl}(R)}{u_{kl}(R)} \right], \quad (1.106)$$

где  $\Delta\delta_l(k)$  - поправка к фазе упругого рассеяния фотоэлектрона за счёт потенциала (1.105), которая может быть выражена, используя следующее соотношение:

$$\tan \Delta\delta_l(k) = \frac{u_{kl}^2(R)}{u_{kl}(R)v_{kl}(R) - k / 2V_0}. \quad (1.107)$$

Используя (1.106), можно получить следующие соотношения для амплитуд эндоэдрального атома  $D^{AC(r)}$  и  $Q^{AC(r)}$ , выраженных через соответствующие значения для изолированного атома, которые соответствуют  $nl \rightarrow \varepsilon l'$  переходам:

$$\begin{aligned} D_{nl,kl'}^{AC(r)}(\omega) &= F_{l'}(k) D_{nl,kl'}(\omega) \exp[i\Delta\delta_{l'}(k)] \\ Q_{nl,kl'}^{AC(r)}(\omega) &= F_{l'}(k) Q_{nl,kl'}(\omega) \exp[i\Delta\delta_{l'}(k)] \end{aligned} \quad (1.108)$$

где верхний индекс  $AC(r)$  обозначает принадлежность к  $A@F$ , т.е. к принадлежности к эндоэдральному атому, а  $(r)$  отмечает, что учтено отражение фотоэлектрона от оболочки фуллерена.

Для сечений имеем

$$\sigma_{nl,kl'}^{AC(r)}(\omega) = F_{l'}^2(k) \sigma_{nl,kl'}(\omega). \quad (1.109)$$

Заметим, что фактор  $F_{l'}(k)$  как функция  $\omega$  имеет сильные резонансы, которые отражены в  $\sigma_{nl,kl'}^{AC(r)}(\omega)$  и называются *резонансами ограничения*. [29, 30]

С этими амплитудами, используя выражения (1.71, 1.78, 1.79) и выполняя замены (1.72, 1.83) мы получаем сечения для А@F и параметры угловой анизотропии.

В результате, имеем для дипольного параметра угловой анизотропии эндоэдрального атома А@F из (1.74):

$$\begin{aligned} \beta_{nl}^{AC(r)}(\omega) = & \frac{1}{(2l+1) \left[ (l+1)F_{l+1}^2 \tilde{D}_{l+1}^2 + lF_{l-1}^2 \tilde{D}_{l-1}^2 \right]} [(l+1)(l+2)F_{l+1}^2 \tilde{D}_{l+1}^2 \\ & + l(l-1)F_{l-1}^2 \tilde{D}_{l-1}^2 - 6l(l+1)F_{l+1}F_{l-1}\tilde{D}_{l+1}\tilde{D}_{l-1} \cos(\tilde{\delta}_{l+1} - \tilde{\delta}_{l-1})] \end{aligned} \quad (1.110)$$

где  $\tilde{\delta}_{l'} = \tilde{\delta}_{l'} + \Delta\delta_{l'} = \delta_{l'} + \Delta_{l'} + \Delta\delta_{l'}$  (см. (1.73)).

Из (1.78) и (1.79), используя (1.72, 1.83), мы приходим к следующим выражениям для недипольного параметра угловой анизотропии:

$$\begin{aligned} \gamma_{nl}^{AC(r)}(\omega) = & \frac{3}{5 \left[ (l+1)\tilde{F}_{l+1}^2 \tilde{D}_{l+1}^2 + l\tilde{F}_{l-1}^2 \tilde{D}_{l-1}^2 \right]} \times \\ & \times \left\{ \frac{(l+1)\tilde{F}_{l+1}\tilde{D}_{l+1}}{2l+3} [3(l+2)\tilde{F}_{l+2}\tilde{Q}_{l+2} \cos(\tilde{\delta}_{l+2} - \tilde{\delta}_{l+1}) - l\tilde{F}_l\tilde{Q}_l \cos(\tilde{\delta}_l - \tilde{\delta}_{l-1})] - \right. \\ & \left. - \frac{l\tilde{F}_{l-1}\tilde{D}_{l-1}}{2l+1} \left[ 3(l-1)\tilde{F}_{l-2}\tilde{Q}_{l-2} \cos(\tilde{\delta}_{l-2} - \tilde{\delta}_{l-1}) - (l+1)\tilde{F}_l\tilde{Q}_l \cos(\tilde{\delta}_l - \tilde{\delta}_{l-1}) \right] \right\}, \end{aligned} \quad (1.111)$$

$$\begin{aligned} \eta_{nl}^{AC(r)}(\omega) = & \frac{3}{5 \left[ (l+1)F_{l+1}^2 \tilde{D}_{l+1}^2 + lF_{l-1}^2 \tilde{D}_{l-1}^2 \right]} \times \\ & \times \left\{ \frac{(l+1)(l+2)}{(2l+1)(2l+3)} F_{l+2}\tilde{Q}_{l+2} \left[ 5lF_{l-1}\tilde{D}_{l-1}d_{l-1} \cos(\tilde{\delta}_{l+2} - \tilde{\delta}_{l-1}) - (l+3)F_{l+1}\tilde{D}_{l+1} \cos(\tilde{\delta}_{l+2} - \tilde{\delta}_{l+1}) \right] \right. \\ & - \frac{(l-1)l}{(2l+1)(2l+1)} F_{l-2}\tilde{Q}_{l-2} \left[ 5(l+1)\tilde{F}_{l+1}\tilde{D}_{l+1} \cos(\tilde{\delta}_{l-2} - \tilde{\delta}_{l+1}) - (l-2)F_{l-1}\tilde{D}_{l-1} \cos(\tilde{\delta}_{l-2} - \tilde{\delta}_{l-1}) \right] + \\ & \left. + 2 \frac{l(l+1)F_l\tilde{Q}_l}{(2l-1)(2l+3)} \left[ (l+2)F_{l+1}\tilde{D}_{l+1}\tilde{D}_{l+1} \cos(\tilde{\delta}_l - \tilde{\delta}_{l+1}) - (l-1)F_{l-1}\tilde{D}_{l-1}\tilde{D}_{l-1} \cos(\tilde{\delta}_l - \tilde{\delta}_{l-1}) \right] \right\}. \end{aligned} \quad (1.112)$$

Те же самые параметры могут быть рассчитаны, если  $A$  является атомом с полузаполненными подболочками. Чтобы получить  $\sigma_{nl,kl'\uparrow\downarrow}^{AC(r)}(\omega)$ ,  $\beta_{nl\uparrow\downarrow}^{AC(r)}(\omega)$ ,  $\gamma_{nl\uparrow\downarrow}^{AC(r)}(\omega)$  и

$\eta_{nl\uparrow\downarrow}^{AC(r)}(\omega)$ , используем (1.110 - 1.112), заменяя там  $\tilde{D}_{l'}(\omega)$ ,  $\tilde{Q}_{l'}(\omega)$ ,  $\tilde{\delta}_{l'}$  и  $F_{l'}(\omega)$  на  $\tilde{D}_{l'\uparrow}(\omega)$ ,  $\tilde{Q}_{l'\uparrow}(\omega)$ ,  $\tilde{\delta}_{l'\uparrow}$  и  $F_{l'\uparrow}(\omega)$  или  $\tilde{D}_{l'\downarrow}(\omega)$ ,  $\tilde{Q}_{l'\downarrow}(\omega)$ ,  $\tilde{\delta}_{l'\downarrow}$  и  $F_{l'\downarrow}(\omega)$  для фотоэлектронов со спином «вверх» ( $\uparrow$ ) и спином «вниз» ( $\downarrow$ ) (см. Раздел 1.10).

## 1.14. Эндоедральные атомы – эффект поляризации фуллерена

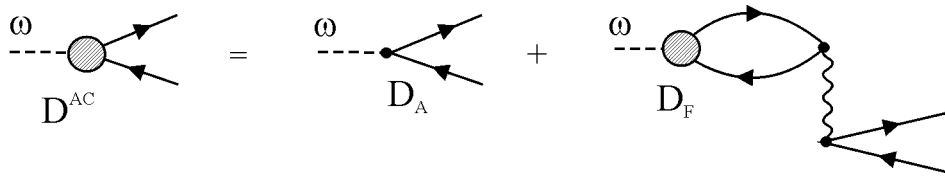
Фуллереновая электронная оболочка эффективно меняет интенсивность налетающего пучка фотонов, который её проникает и достигает внутреннего атома А. Этот эффект может быть учтен подобно тому, как это делается при учёте воздействия одной электронной оболочки на другую. Действительно, с физической точки зрения ситуация остается той же, только наряду с атомными оболочками появляется дополнительная оболочка фуллерена.

Существенное упрощение заключается в том, что взаимодействие между фуллереном и электронами атома А относительно слабо и потому его достаточно учесть в первом порядке МТВ. Это есть следствие того, что радиус фуллерена  $R$  намного больше, чем атомный радиус  $r_A$ . В результате, имеем для главного члена взаимодействия атомного и фуллеренового электронов только диполь - дипольный вклад:

$$V_{AC} \approx \mathbf{r}_A \cdot \mathbf{r}_C / R^3, \quad (1.113)$$

Здесь  $\mathbf{r}_A$  и  $\mathbf{r}_C$  - радиусы-векторы электронов атома А и фуллерена, соответственно. Это отношение параметрически справедливо для атомов, чей потенциал ионизации намного больше, чем фуллерена.

На языке теории диаграмм амплитуда фотопоглощения А@F подобна (1.36), где волнистая линия обозначает (1.113):



$$D^{AC} = D_A + D_F \quad (1.114)$$

где  $D^{AC}$ ,  $D_A$ ,  $D_F$  являются амплитудами фотоионизации А@F, изолированного атома А и фуллерена F, соответственно. Заметим, что до сих пор наиболее часто изучаемый случай – это  $F \equiv C_{60}$ , хотя другие фуллерены, например,  $C_{80}$ , также становятся объектами исследования. Аналитически, имеем для (1.115):

$$D^{AC}(\omega) \cong D_A \left( 1 - \frac{\alpha_F(\omega)}{R^3} \right) \equiv D_A G_F(\omega), \quad (1.115)$$

где  $\alpha_F(\omega)$  - дипольная поляризуемость оболочки фуллерена. В рамках ПСФО  $D_A$  является решением (1.37). Но с точки зрения (1.115) несущественно, какое приближение используется, чтобы описать изолированный атом.

Объединенное действие статического потенциала фуллерена, описываемого  $F_l(k)$  из (1.108), который учитывает отражение фотоэлектрона атома  $A$  оболочкой фуллерена, и множителя  $G_F(\omega)$  из (1.116), который описывает модификацию налетающего потока фотонов, действующих на атом  $A$  вследствие поляризации фуллерена  $F$ , ведет к следующему соотношению [31]:

$$\sigma_{nl,kl'}^{AC}(\omega) = |F_l(k)|^2 \left| 1 - \frac{\alpha_F(\omega)}{R^3} \right|^2 \sigma_{nl,kl'}(\omega) \equiv |F_l(k)|^2 |G_F(\omega)|^2 \sigma_{nl,kl'}(\omega). \quad (1.116)$$

Здесь верхний индекс  $AC$  без  $(r)$  означает такие значения вычисляемых величин, которые учитывают и отражение фотоэлектрона статическим полем фуллерена и его динамическую поляризуемость. Отметим, что (1.116) можно использовать с экспериментальными сечениями фотоионизации  $\sigma_{nl,kl'}(\omega)$  изолированного атома и дипольной поляризуемостью  $\alpha_F(\omega)$  фуллерена и с факторами  $F_l(k)$ , вычисленными в рамках модели, лучшей представленной выше модели потенциального пузыря (1.105).

Множитель  $G_F(\omega)$  в (1.115) изменяет поток дипольных фотонов. Аналогична модификация и квадрупольный матричного элемента  $Q_{AC}(\omega)$ , который учитывает диаграммы подобные (1.114), приводя к следующему выражению:

$$Q_{AC}(\omega) \equiv Q_A \left( 1 - \frac{\alpha_F^q(\omega)}{2R^5} \right) \equiv Q_A G_F^q(\omega), \quad (1.117)$$

где  $\alpha_F^q(\omega)$  - квадрупольная поляризуемость фуллерена.

Множители  $G_F(\omega)$  и  $G_F^q(\omega)$  проявляются в недипольных параметрах, и приводя в них к дополнительным отношениям  $G_F^q(\omega)/G_F(\omega)$ . Заметим, что  $G_F(\omega)$  и  $G_F^q(\omega)$  комплексные величины:

$$G_F^{q,d}(\omega) = \tilde{G}_F^{q,d}(\omega) \exp[i\Lambda^{q,d}(\omega)], \quad (1.118)$$

где  $G_F(\omega) \equiv G_F^d(\omega)$ .

В результате, недипольные параметры угловой анизотропии определяются выражениями:

$$\begin{aligned} \gamma_{nl}^{AC}(\omega) = & \frac{3\tilde{G}_F^q(\omega)}{5\tilde{G}_F^d(\omega) \left[ (l+1)F_{l+1}^2 \tilde{D}_{l+1}^2 + lF_{l-1}^2 \tilde{D}_{l-1}^2 \right]} \times \\ & \times \left\{ \frac{(l+1)F_{l+1} \tilde{D}_{l+1}}{2l+3} \left[ 3(l+2)F_{l+2} \tilde{Q}_{l+2} \cos(\tilde{\delta}_{l+2} - \tilde{\delta}_{l+1}) - lF_l \tilde{Q}_l \cos(\tilde{\delta}_l - \tilde{\delta}_{l+1}) \right] - \right. \\ & \left. - \frac{lF_{l-1} \tilde{D}_{l-1}}{2l+1} \left[ 3(l-1)F_{l-2} \tilde{Q}_{l-2} \cos(\tilde{\delta}_{l-2} - \tilde{\delta}_{l-1}) - (l+1)F_l \tilde{Q}_l \cos(\tilde{\delta}_l - \tilde{\delta}_{l-1}) \right] \right\}, \end{aligned} \quad (1.119)$$

$$\begin{aligned}
\eta_{nl}^{AC}(\omega) = & \frac{3\tilde{G}_F^q(\omega)}{5\tilde{G}_F^d(\omega) \left[ (l+1)F_{l+1}^2\tilde{D}_{l+1}^2 + lF_{l-1}^2\tilde{D}_{l-1}^2 \right]} \times \\
& \times \left\{ \frac{(l+1)(l+2)}{(2l+1)(2l+3)} F_{l+2}\tilde{Q}_{l+2} \left[ 5lF_{l-1}\tilde{D}_{l-1}d_{l-1} \cos(\tilde{\delta}_{l+2} - \tilde{\delta}_{l-1}) - \right. \right. \\
& \left. \left. - (l+3)F_{l+1}\tilde{D}_{l+1} \cos(\tilde{\delta}_{l+2} - \tilde{\delta}_{l+1}) \right] - \frac{(l-1)l}{(2l+1)(2l+1)} F_{l-2}\tilde{Q}_{l-2} \times \right. \\
& \times \left[ 5(l+1)F_{l+1}\tilde{D}_{l+1} \cos(\tilde{\delta}_{l-2} - \tilde{\delta}_{l+1}) - (l-2)F_{l-1}\tilde{D}_{l-1} \cos(\tilde{\delta}_{l-2} - \tilde{\delta}_{l-1}) \right] + \\
& \left. + 2 \frac{l(l+1)F_l\tilde{Q}_l}{(2l-1)(2l+3)} \left[ (l+2)F_{l+1}\tilde{D}_{l+1}\tilde{D}_{l+1} \cos(\tilde{\delta}_l - \tilde{\delta}_{l+1}) - (l-1)F_{l-1}\tilde{D}_{l-1}\tilde{D}_{l-1} \cos(\tilde{\delta}_l - \tilde{\delta}_{l-1}) \right] \right\}.
\end{aligned} \tag{1.120}$$

Здесь

$$\begin{aligned}
\tilde{\delta}_{l\pm 1} &= \tilde{\tilde{\delta}}_{l\pm 1} + \Lambda^d = \tilde{\tilde{\delta}}_{l\pm 1} + \Delta\delta_{l\pm 1} + \Lambda^d = \delta_{l\pm 1} + \Delta_{l\pm 1} + \Delta\delta_{l\pm 1} + \Lambda^d \quad \text{и} \\
\tilde{\delta}_{l\pm 2,l} &= \tilde{\tilde{\delta}}_{l\pm 2,l} + \Lambda^q = \tilde{\tilde{\delta}}_{l\pm 2,l} + \Delta\delta_{l\pm 2,l} + \Lambda^q = \delta_{l\pm 2,l} + \Delta_{l\pm 2,l} + \Delta\delta_{l\pm 2,l} + \Lambda^q
\end{aligned}$$

Поляризуемость  $\alpha_F(\omega)$  может быть получена в результате ab initio вычислений, которые весьма трудны, так как требуют, согласно (1.85), вычисления сил осцилляторов и сечения фотопоглощения. Вместо этого можно использовать экспериментально определенное сечение фотопоглощения фуллерена  $\sigma_F(\omega)$ , подставляя его в (1.85). Мы предпочитаем использовать экспериментальное сечение  $\sigma_F(\omega)$ , которое прямо пропорционально мнимой части дипольной поляризуемости [БЛП]:

$$\text{Im } \alpha_F(\omega) = c\sigma_F(\omega) / 4\pi\omega. \tag{1.121}$$

Зависимость  $\sigma_F(\omega)$  от  $\omega$  характеризуется мощным максимумом, называемым Гигантским резонансом. Для  $C_{60}$  он расположен приблизительно около 22 eV. Эксперименты обычно не дают непосредственно абсолютных значений  $\sigma_F(\omega)$ . Они, однако, могут быть надежно оценены, с использованием процедуры нормировки, базирующейся на правиле сумм

$$(c/2\pi^2) \int \sigma_F(\omega) d\omega = N. \tag{1.122}$$

Здесь  $N$  – число коллективизированных электронов. Для  $C_{60}$  оно равно  $N = 240$ , что означает четыре коллективизированных электрона от каждого атома углерода. Заметим, что можно пренебречь вкладом дискретных возбуждений, который для фуллерена мал.

Дисперсионное соотношение для вещественной части  $\alpha_F(\omega)$  имеет вид

$$\text{Re } \alpha_F(\omega) = \frac{c}{2\pi^2} \int_{I_F}^{\infty} \frac{\sigma_F(\omega') d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2}. \tag{1.123}$$

В (1.123)  $I_F$  - потенциал ионизации фуллерена.

В Главе 2 мы приведём примеры важных модификаций полного и дифференциального по углу и энергии сечений фотоионизации, которые появляются вследствие отражения волн фотоэлектронов статическим потенциалом  $C_{60}$  и усиления налетающего электромагнитного поля из-за поляризации им электронной оболочки  $C_{60}$ . Результаты получены с помощью известных из эксперимента характеристик фуллерена: его электронного сродства и сечения фотопоглощения, и с использованием того, что радиус фуллерена намного больше, чем атома и оболочка фуллерена значительно тоньше чем его радиус.

Модификация поля налетающего пучка фотонов и вероятностей распада вакансий происходят главным образом из-за виртуального или реального возбуждения дипольного гигантского резонанса  $C_{60}$ .

## 1.15. Токи увлечения в атомарных газах

Асимметрия углового распределения, проявляющаяся при учёте недипольных поправок к угловому распределению фотоэлектронов (1.77), (1.81), приводит к тому, что они создают отличный от нуля суммарный ток  $J(\omega)$ , направленный по или против направления потока фотонов [4, 32].

В процессе поглощения потока фотонов объемом газа последний поглощает не только их энергию  $Q\omega$ , но и импульс  $Qk = Q\omega/c$ , где  $Q$  - полное число поглощаемых фотонов. Импульс  $Qk$  передается всем ионам и электронам, возникающим вследствие поглощения газом энергии  $Q\omega$ . Импульс электронов  $\vec{P}_{el}$  и ионов  $\vec{P}_{ion}$  в сумме равен полному импульсу фотонов  $Qk$ :  $Qk = |\vec{P}_{el} + \vec{P}_{ion}|$ . Если  $|\vec{P}_{el}|$  и  $|\vec{P}_{ion}|$  одного порядка, скорость направленного движения электронов  $V_{el}$  значительно больше чем ионов  $V_{ion}$ , а следовательно значительно больше и создаваемый этим движением электронный ток  $J_{el} \gg J_{ion}$ , названный *током увлечения*. В дипольном приближении угловое распределение фотоэлектронов, согласно (1.66), симметрично относительно замены  $\theta = 0$  на  $\theta = \pi$ , а следовательно, в этом приближении  $V_{el} = 0$  и  $J_{el} = 0$ , и чтобы описать ток, следует выйти за рамки этого приближения, учтя квадрупольные поправки, как это и сделано в (1.77), (1.81).

В формировании тока увлечения фотоэлектроны участвуют до тех пор, пока они не сталкиваются с другими атомами (или ионами) газа. Идея существования тока увлечения и формула для его вычисления были предложены в работах [4, 33], где можно найти детали вывода. Выражение для тока увлечения, точнее его плотности  $j(\omega)$ , т.е. величина электронного тока, приходящегося на единицу площади газа-мишени, имеет следующий вид:

$$j(\omega) = \sum_i \frac{W}{\sigma_{el}(\epsilon_i)} \int \frac{d\sigma_i(\omega)}{d\Omega} \cos\theta d\Omega = \sum_i \frac{Wk\sigma_i(\omega)\gamma_i(\omega)}{\sigma_{el}(\epsilon_i)}, \quad (1.124)$$

где интегрирование по угловым переменным  $d\Omega$  проведено с помощью [ИС] и  $W$  - поток фотонов через единицу освещённой поверхности газа. Суммирование в (1.124) производится по всем  $i$  оболочкам, которые могут быть ионизованы фотоном с энергией

$\omega$ ,  $\sigma_{el}(\varepsilon_i)$  есть сечение упругого рассеяния (см. Главу 3) фотоэлектрона энергии  $\varepsilon_i = \omega - I_i$  на атомах газа, а  $I_i$  - потенциал ионизации  $i$ -ой оболочки. Как следует из (1.124), ток определяется недипольной компонентой углового распределения фотоэлектронов  $\gamma_i(\omega)$ , выражение для которой даётся формулами (1.78), (1.83), (1.119). По порядку величины ток увлечения значителен, и его появление есть в принципе наблюдаемый эффект.

Действительно, согласно (1.124) при потоке  $W = 10^{13}$  фотонов/с·см<sup>2</sup>, вполне достижимом для современных накопителей, плотность тока порядка  $10^{-9}$  А/см<sup>2</sup>. Величина  $j(\omega)$  значительно возрастает там, где сечение упругого рассеяния мало (см. Главу 3) и, особенно, где велико сечение фотоионизации  $\sigma_i(\omega)$  и недипольный параметр  $\gamma_i(\omega)$ . Этот параметр велик при наличии дипольных и квадрупольных резонансов.[34] Последнее утверждение наиболее отчетливо видно из выражения для вклада в  $\gamma_i(\omega)$  от  $s$  электронов, которое получается из (1.78) с учётом (1.83):

$$\gamma_{ns}(\omega) = \frac{6}{5} \frac{\tilde{Q}_d(\omega)}{\tilde{D}_p(\omega)} \cos(\tilde{\delta}_d - \tilde{\delta}_p) \quad (1.125)$$

для обычного атома и

$$\gamma_{ns}^{AC}(\omega) = \frac{6}{5} \frac{\tilde{G}_F^q(\omega)}{\tilde{G}_F^d(\omega)} \frac{\tilde{Q}_d(\omega)}{\tilde{D}_p(\omega)} \cos(\tilde{\delta}_d - \tilde{\delta}_p) \quad (1.126)$$

- для эндоэдрального (см. (1.20)).

Выражение для вклада  $s$  - электронов в ток увлечения в газе атомов имеет следующий вид

$$j_0(\omega) = \sum_{ns} W \frac{3k}{5} \frac{\tilde{D}_{np}(\omega) \tilde{Q}_{nd}(\omega)}{\sigma_{el}(\varepsilon_{np})} \cos[\tilde{\delta}_d(\varepsilon_{ns}) - \tilde{\delta}_p(\varepsilon_{ns})] \quad (1.127)$$

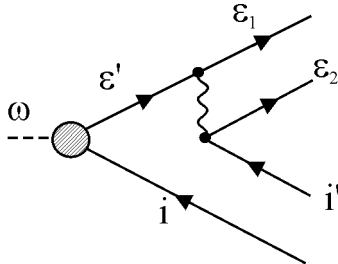
где  $\tilde{D}_{np}(\omega)$  и  $\tilde{Q}_{nd}(\omega)$  есть соответственно дипольный и квадрупольный матричные элементы, получаемые решением уравнения ПСФО, (1.37) и (1.85), соответственно;  $\varepsilon_{ns} = \omega - I_{ns}$ .

Конкретный расчет показывает, что  $j(\omega)$  как функция энергии кванта  $\omega$  может менять знак, причем полный импульс фотоэлектронов оказывается существенно отличающимся от полного импульса фотонов. Это значит, что полный импульс отдачи - импульс, передаваемый всем ионам - также оказывается достаточно большим по величине и зависящим от  $\omega$ .

Многоэлектронные корреляции существенно влияют на ток увлечения - его величину и знак.

## 1.16. Неупругое рассеяние фотоэлектронов

Фотоэлектрон, на пути из атома может рассеиваться неупруго, если его энергии достаточно для возбуждения или ионизации другого атомного электрона. Теперь рассмотрим роль механизма рассеяния фотоэлектрона на остальных электронах. На языке диаграмм обсуждаемый эффект изображается в простейшем виде следующим образом:



(1.128)

Физически диаграмма (1.128) описывает процесс, в котором сначала создается вакансия  $i$  и фотоэлектрон  $\varepsilon'$ . Этот процесс описывается в рамках ПСФО. Затем фотоэлектрон неупруго рассеивается, удаляя или возбуждая другой атомный электрон, то есть переходит из состояния  $\varepsilon'$  в состояние  $\varepsilon_1$  и порождает состояние электрон - дырка  $\varepsilon_2 i'$ . В проводимых расчётах диаграмма (1.128) учитывает межэлектронное взаимодействие в низшем порядке теории возмущений. Процесс неупругого рассеяния фотоэлектрона был назван “выбиванием сходу”. Он был впервые предложен и описан в работах [35, АИЧЧ].

“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 (1.128) в формулу (1.4).

Если рассматривается достаточно глубокая оболочка  $i$ , выражение для сечения образования одного фотоэлектрона и вакансии  $i$  -  $\sigma_i^{(+)}(\omega)$  упрощается и приобретает вид [35, 36, АИЧЧ]:

$$\sigma_i^{(+)}(\omega) = \sigma_i(\omega) \exp[-2 \operatorname{Im} \delta(\varepsilon)] \quad (1.129)$$

где  $\sigma_i(\omega)$  есть либо полное экспериментальное сечение фотопоглощения, либо сечение образования вакансии  $i$ , рассчитанное в рамках ПСФО или ОПСФО (см. Раздел 1.8). Величина  $\operatorname{Im} \delta(\varepsilon)$  есть мнимая часть фазы упругого рассеяния фотоэлектрона с энергией  $\varepsilon$ , описывающая вероятность его неупругого рассеяния (см. Раздел 3.).

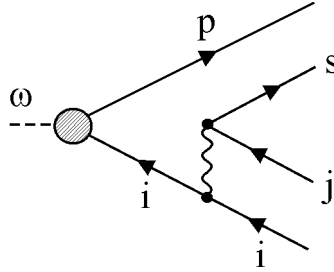
Корреляционная поправка (1.128) существенно изменяет не только сечение ионизации, но и угловое и спиновое распределение фотоэлектронов.

## 1.17. Возбуждение сателлитов и двойная ионизация.

Процесс фотоионизации  $i$  оболочки атома сопровождается релаксацией ионного остова, которая приводит к тому, что наряду с конечным состоянием  $i^{-1}$  (обозначает вакансию на уровне  $i$ ) возникают возбужденные состояния типа «две дырки - одна



частица»  $i^{-1}j^{-1}s$ , имеющие большую полную энергию, что соответствует меньшей кинетической энергии в фотоэлектронном спектре. Состояниям  $s$  дискретного спектра соответствуют сателлиты «встряски-возбуждения» (shake-up) [37,38], а состояниям  $s$  сплошного спектра соответствует дополнительный подъем фона сплошного спектра со стороны больших энергий связи – сателлиты «встряски-удаления» (shake off). Для таких процессов выполняются монопольные правила отбора, т.е. угловые моменты дырки  $j$  и электрона  $s$  совпадают. Амплитуда фотоионизации с возбуждением сателлита изображается диаграммой, похожей, но отличной от (1.129):



(1.130)

Поскольку интенсивности этих сателлитов обычно менее 3% интенсивности основной линии [35,36], амплитуда фотоионизации сателлитного состояния обычно может быть рассчитана по теории возмущений [ЛЛ].

Если  $s$  – дискретное состояние (сателлит), то из (1.131) вытекает следующая формула для сечения фотоионизации (см. (1.69)):

$$\sigma_{ijs}(\omega) = \left\{ 2.689 \frac{\omega N_{nl}}{2l+1} [l |D_{\varepsilon, p_{l-1}}(\omega)|^2 + (l+1) |D_{\varepsilon, p_{l+1}}(\omega)|^2] \right\} \frac{|\langle si|U|ji \rangle|^2}{(\varepsilon_s - \varepsilon_j)} (10^{-18} \text{ см}^2) \quad (1.131)$$

Здесь  $\varepsilon_p = \omega - \varepsilon_s + \varepsilon_j + \varepsilon_i$ , а  $l$  – орбитальный момент состояния  $i$ . В формуле (1.131) введены амплитуды фотоионизации  $D_{\varepsilon, p_{l\pm 1}}(\omega)$ , которые определяются, в отличие от формулы (1.69), тремя энергетическими параметрами: энергией основного состояния  $\varepsilon_i$ , энергией конечного состояния  $\varepsilon_p$  и энергией фотона  $\omega$ , причем в общем случае эти три величины не связаны законом сохранения энергии. Выражение в фигурных скобках имеет смысл сечения фотоионизации *вне энергетической поверхности*, которое обозначим  $\sigma_{ip}(\omega)$ .

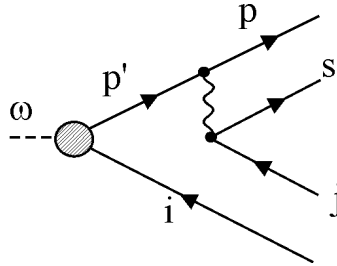
Таким образом, для описания ионизации подболочки  $i$  с возбуждением сателлитов требуется знание уже не кривой сечения фотоионизации,  $\sigma_i(\omega)$ , но двумерный массив  $\sigma_{ip}(\omega)$ . Эти величины рассчитываются методом ПСФО. Ограниченное число кривых сечений фотоионизации вне энергетической поверхности (дополнительных кривых) может быть изображено в тех же координатах, что и обычное сечение фотоионизации. Такие кривые начинаются на кривой сечения фотоионизации, где вся энергия фотона передается

электрону  $i$ . Начав с какой-то точки  $\omega_0$  на кривой  $\sigma_i(\omega)$ , где  $\omega_0 = \varepsilon_p - \varepsilon_i$  будем изображать энергию, переданную на возбуждение сателлита величиной горизонтального отрезка от текущей точки до начала этой дополнительной кривой. Тогда энергия, переданная в канале фотоэлектрона равна величине горизонтального отрезка от начала координат до текущей точки на дополнительной кривой.

Если на диаграмме (1.130)  $s$  соответствует возбуждению в континуум (сателлит «встряски-удаления» (shake off)), то сечение двойной ионизации, соответствующее этим диаграмме запишется в виде:

$$\sigma'_{ijs}(\omega) = \iint \frac{\sigma_{ip}(\omega) \delta(\omega - \varepsilon_p + \varepsilon_i - \varepsilon_s + \varepsilon_j) \left| \langle si | U | ji \rangle \right|^2}{(\varepsilon_s - \varepsilon_j)^2} d\varepsilon_p d\varepsilon_s \quad (1.132)$$

Такое же возбужденное состояние атома возникает вследствие взаимодействия вылетающего электрона с ионным остовом («выбив сходу»), рассмотренного в Разделе 1.16. Диаграмма, изображающая амплитуду процесса имеет вид, подобный (1.129):



(1.133)

Если  $s$  - это дискретное состояние, то сечение фотоионизации такого процесса дается формулой:

$$\sigma''_{ijs} = \left| \int D_{ip'}(\omega) \langle sp' | U | jp \rangle \left( i\pi\delta(\omega - \varepsilon_{p'} + \varepsilon_i) + \frac{1}{\omega - \varepsilon_{q'} + \varepsilon_i} \right) d\varepsilon_{p'} \right|^2, \quad (1.134)$$

где  $\varepsilon_p = \omega - \varepsilon_s + \varepsilon_i + \varepsilon_j$ .

При записи формул (1.131) и (1.134) не была учтена возможность интерференции двух процессов возбуждения сателлитного состояния. Если для «выбивания сходу» выполняются монопольные правила отбора, то этот процесс интерферирует с процессом встряски, причем амплитуда последнего процесса обычно превосходит амплитуду первого.

Сателлиты «встряски» и «выбивания сходу» принципиально отличаются по угловому распределению. Как следует из (1.130), после того, как произошла фотоионизация, вероятность возбуждения сателлита встряски не зависит от углового момента фотоэлектрона, поэтому амплитуды в каналах  $l \pm 1$ , будут строго пропорциональны соответствующим амплитудам однократной фотоионизации рассматриваемой оболочки.

Поэтому параметры угловой анизотропии для сателлитов, имеющих природу «встряски» будут полностью определяться кривыми  $\beta$  вне энергетической поверхности, т.е., как следует из анализа этих кривых, будут мало отличаться от параметров угловой

анизотропии однократной ионизации соответствующей оболочки.

Однако диаграммы (1.131) (если промежуточное состояние вакансии отлично от конечного  $i$ ) и (1.133) (если угловые моменты  $p$  и  $p'$  не совпадают) могут описывать и немонопольные возбуждения  $s_j^{-1}$  или сателлиты.

Формула (1.134) содержит матричный элемент, включающий функцию вылетающего электрона, поэтому соотношение между амплитудами в каналах  $l \pm 1$  будет принципиально отличаться от такого же соотношения при однократной фотоионизации. Поэтому следует ожидать принципиального отличия параметра угловой анизотропии сателлита, возникающего из-за взаимодействия вылетающего электрона с остовом от параметра угловой анизотропии при однократной фотоионизации.

В заключение данной Главы считаем уместным привести несколько ссылок на сравнительно недавние работы обзорного характера, описывающие современное состояние и развивающие методы, используемые здесь и содержащие данные по ряду атомов – простых и эндоэдральных [39-47]. Для удобства, эти ссылки идут с заголовками работы, на которую ссылка даётся.

## 1.18. Литература к Главе 1

1. *Fano U.* Phys. Rev. 1961. V. **124**. P. 1866.
2. *Kabachnik N. M. and Sazhina T. J.* Phys. B. 1976. V. **9**. P.1681.
3. *Ron A., Goldberg I. B., Stein J., Manson S. T., Pratt R. H.*, Phys. Rev. A. 1994. V. 50, No 2, 1312 – 1320.
4. *Amusia M. Ya., Arifov P. U., Baltenkov A. S., Grinberg A. A., and Shapiro S. G.* Phys. Lett. 1974. V. **47A**, P. 66.
5. *Amusia M. Ya., Baltenkov A. S., Chernysheva L.V., Felfli Z., and Msezane A. Z.* Phys. Rev. A. 2001. V. **63**. 052506.
6. *Cooper J. W.* Phys. Rev. A. 1990. V. **42**, P.6942; Phys. Rev. A. 1992. V. **45**, 3362; Phys. Rev. A. 1993. V. **47**, P.1841; *Bechler A. and Pratt R. H.* Phys. Rev. A. 1990. V **42**. P. 6400.
7. *Amusia M. Ya., Baltenkov A. S., Felfli Z. and Msezane A. Z.* Phys. Rev. A. 1999. V. **59**, No 4, P. R1-4.
8. *Черепков Н. А.* ЖЭТФ. 1973. V. **65**. P. 933-946, Phys. Lett. A. 1972. V. **40**. P. 119-121.
9. *Cherepkov N. A. J.* Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 1981. V. **14**, L73-L78.
10. *Amusia M. Ya., Cherepkov N. A., Chernysheva L. V., Felfli Z., and Msezane A. Z.* Phys. Rev. A. 2004. V. **70**. 062709.
11. *Woodgate G. K.*, Elementary Atomic Structure, McGraw-Hill, 1970.
12. *Starace A. F. and Armstrong L. J.* Phys. Rev. A. 1976. V. 13. P.1850-1862.
13. *Черепков Н. А., Чернышева Л. В.*, Изв. АН СССР, сер. физ., 1977. Т. 41, N 12, С. 2518-2528.
14. *Amusia M. Ya., Cherepkov N. A., Chernysheva L. V., and Manson S.T.* Phys. Rev. A. 2000. V. **61**, R207-11.
15. *Amusia M. Ya., Cherepkov N. A., Chernysheva L. V., and Manson S.T.* J. of Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 2000. V **33**, N 1, L37-42.
16. *Amusia M. Ya., Chernysheva L. V., Ivanov V. K and Manson S. T.*, Phys. Rev.A. 2002. V. **65**, N 3, 032714.
17. *Vesnicheva G. A., Malyshev G. M., Orlov V. F., and Cherepkov N. A.* Sov. Phys. Tech. Phys. 1986. V. **31**, P. 402

18. *Mead R.D., Lykke K. R., and Lineberger W. Carl*, "Photodetachment threshold laws," in *Electronic and Atomic Collisions, Proceedings, XIII ICPEAC* (J. Eichler, I. V. Hertel and N. Stolterfoht, Eds.)1984. Amsterdam: Elsevier. P. 721-730
19. *Амусья М. Я., Грибакин Г. Ф., Иванов В. К., Чернышева Л. В.* Изв. АН СССР, сер.физ. 1986. Т. **50**, С. 1274-1278.
20. *Грибакин Г. Ф., Гульцев Б. В., Иванов В. К. Кучиев М. Ю.* Изв. ВУЗов. Физика. 1990. Т. **33**, С. 86-96..
21. *Ivanov V. K.* J.Phys.B: At.Mol.Opt.Phys. 1999. V. **32**. No 12. P. R67-R101.
22. *Kroto H. W., Heath J. R., O'Brien S. C., Curl R. F., and Smalley R. E.* Nature. 1985. V. **318**, P.162–163.
23. *Bertsch G. F., Bulgac A., Tománek D., Wang Y.* Phys. Rev. Lett. 1991. V. 67. P. 2690 - 2693
24. *Hertel I. V., Steger H., and de Vries J., et al*, Phys. Rev. Lett. 1992. V. **68**, P. 784.
25. *Amusia M. Ya., Baltenkov A. S. and Krakov B. G..* Phys. Lett. A. 1998. V. **243**. P.99.
26. *Baltenkov A. S.* Phys. Lett. A. 1999. V. 254. P. 203.
27. *Amusia M. Ya. and A. S. Baltenkov A. S..* Phys. Rev. A. 2006. V. **73**. 062723.
28. *Amusia M. Ya. and A. S. Baltenkov A. S..* Phys. Rev. A. 2006. V. **73**, 063206.
29. *Amusia M. Ya., Baltenkov A. S., Dolmatov V. K., Manson S. T., and Msezane A. Z.* Phys. Rev. A. 2004. V. **70**. 023201.
30. *Amusia M. Ya., Baltenkov A. S., Chernysheva L. V., Felfli Z., and Msezane A. Z.* Zh. Exp. Teor. Fiz. 2006. V. **129**, 1, P. 63-70; JETP.2006. V. **102**, 1, P. 56-60.
31. *Amusia M. Ya. Baltenkov A. S. and Chernysheva L. V.* JETP Letters. 2008. V. **87**. No 4. On web from 30.07.2007: <http://arxiv.org/abs/0707.4404>
32. *Amusia M. Ya., Baltenkov A. S., Chernysheva L. V., Felfli Z., Msezane A. Z., and Nordgren J.* Phys. Rev. A. 2001. V. **63**, 052512.
33. *Амусья М. Я., Балтенков А. С., Гринберг А. А., Шапиро С. Г.* ЖЭТФ. 1975. Т. 68. С. 28-32.
34. *Амусья М. Я., Долматов В. К.* ЖЭТФ. 1980. Т. 79. С. 1664-1670 .
35. *Амусья М. Я., Г. Ф. Грибакин, К. Л. Цемехман,* Изв. АН СССР, сер. физ., 1989. Т. **53**, № 9, С. 1672-1676.
36. *Amusia M. Ya., Gribakin G. F., Tsemekhman K. L., and Tsemekhman V. L.* J. of Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 1990. V. **23**, N 3, P. 393-402.
37. *Svensson S., Eriksson B., Martensson N., Wendin G. and Gelius U.,* J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 1988. V. **47**. P. 327.
38. *Kikas A., Osborne S.J., Ausmees A., Svensson S., Sairanen O.-P. and Askela S. J.* Electron Spectrosc. Relat. Phenomena. 1996. V. **77**. P. 241.
39. *Amusia M. Ya.,* Theory of Photoionization: VUV and Soft X-ray Frequency Region, in: *Photoionization in VUV and Soft X-Ray Energy Region*, ed. U. Becker and D. Shirley, N-Y – London: Plenum Press. 1996. P. 1-46.
40. *Amusia M. Ya. and Connerade J.-P.* Collective motion probed by Light. Rep. Prog. Phys. 2000. V. **63**. P. 41-70.
41. *Amusia M. Ya.,* Random phase approximation: from Giant to Intra-doublet resonances, *Radiation Physics and Chemistry*. 2004. V. 70. P. 237-251.
42. *Amusia M. Ya., Baltenkov A. S., Chernysheva L. V., Felfli Z., and Msezane A. Z.* Near-threshold behavior of angular anisotropy parameters in negative ions photo-detachment, Phys. Rev. A. 2005. V. **72**. 032727.

43. *Amusia M. Ya. and Chernysheva L. V.* Non-dipole angular anisotropy parameters of photoelectrons from semi-filled shell atoms, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 2006. V. **39**. P. 4627-4636.
44. *Amusia M. Ya.* Fast Electron scattering as a tool to study target's structure, *review*, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. 2007. V. 159. P. 81–90.
45. *Amusia M. Ya.* Photoionization and vacancy decay of endohedral atoms, *review*, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. 2007. V. 161. P. 112-120.
46. *Amusia M. Ya., Baltenkov A. S., and Chernysheva L. V.* Photoionization of 3d electrons of Xe, Cs and Ba endohedral atoms: comparative analyses, *Central European Journal of Physics.* , **6**, 1, 14-25, 2008.
47. *Amusia M. Ya. and Chernysheva L. V.* On the angular distribution and spin polarization of the photoelectrons from semi-filled shell atoms. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, in preparation, 2009. On web 2007. <http://arxiv.org/abs/physics/0701040>.
48. *Amusia M. Ya., Baltenkov A. S. and Chernysheva L. V.*, On the photoionization of the outer electrons in noble gas endohedral atoms, *JETP (Zh. Exp. Teor. Fyz.)*, **134**, 2(8), 221-230, 2008.