

## Глава 5. Распад вакансий

### 5.1. Наиболее важное о вакансиях и их распаде

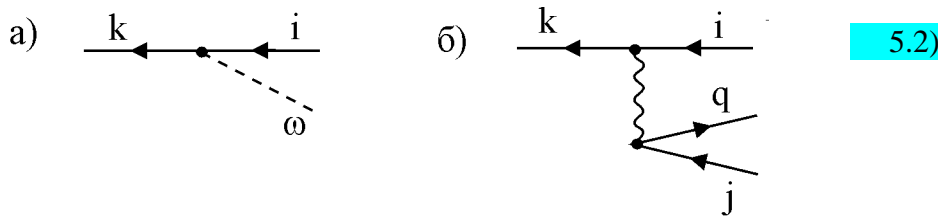
Вакансия, образуемая в любой из электронных оболочек атома или молекулы (за исключением самой внешней), может распадаться, т.е. переходить в другие состояния с одной или несколькими вакансиями. Вследствие распада такая вакансия (дырочный уровень) приобретает конечную *ширину*  $\Gamma_k$ , где  $k$  обозначает совокупность всех квантовых чисел (главного квантового  $n$ , углового момента  $l$  и полного момента  $j$ ) данной оболочки. Связь между *временем жизни вакансии*  $\tau_k$  и шириной  $\Gamma_k$  даётся *соотношением неопределенности* для энергии:

$$\tau_k \Gamma_k \approx 1^1. \quad (5.1)$$

В отсутствие распада, спектр вакансий атома представлял бы набор линий нулевой ширины.

Возможны два основных канала распада: излучательный и безызлучательный. При излучательном распаде дырка  $k$  переходит в оболочку  $i$  с меньшей энергией связи, чем  $\varepsilon_k$ , а высвобождающаяся энергия  $\omega_{ki} = \varepsilon_i - \varepsilon_k$  передается фотону. При безызлучательном переходе (Оже-процессе) высвобождающаяся энергия передается другому электрону  $j$ , который переходит в состояние  $q$  с положительной энергией и покидает атом.

Для изображения таких процессов будем использовать диаграммную технику, описанную в Разделе 1.3.. Простейшие диаграммы, изображающие излучательный и безызлучательный каналы распада вакансии, соответственно, имеют вид:



Радиационная ширина уровня, амплитуда которой изображается диаграммой (5.2а),  $\Gamma_k^\gamma$  дается следующей формулой (см., к примеру, [БЛП], [АМ] и [АИЧЧ]):

$$\Gamma_k^\gamma = \frac{1}{c^3} \sum_{i < F} \omega_{ki}^3 \left| \langle i | \vec{e} \vec{r} | k \rangle \right|^2 \quad (5.3)$$

где  $\vec{e}$  – вектор поляризации излучаемого фотона. Суммирование производится по всем занятым электронным состояниям с  $|\varepsilon_i| < |\varepsilon_k|$ .

Ширина уровня  $\Gamma_k^{(A)}$ , обусловленная Оже-распадом, амплитуда которого изображается диаграммой (5.2б), дается формулой (см., например, [АМ] и [АИЧЧ]):

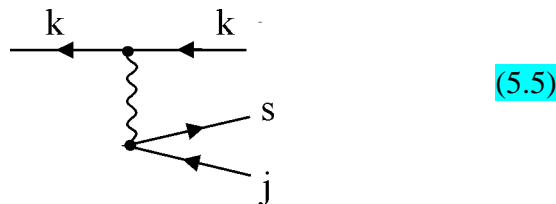
<sup>1</sup>Напомним, что в данной книге принята атомная система единиц, в которой заряд электрона  $e$ , его масса  $m$  и постоянная Планка  $\hbar$  полагаются равными 1,  $e = m = \hbar = 1$ .

$$\Gamma_k^{(A)} = 2\pi \sum_{i,j < F} \int_{q > F} |\langle kq|U|ij \rangle|^2 \delta(\varepsilon_j + \varepsilon_i - \varepsilon_q - \varepsilon_k). \quad (5.4)$$

В качестве одноэлектронного, принято, как и в предыдущих главах, приближение Хартри-Фока (ХФ). Учёт многоэлектронных корреляций в рамках Приближения Случайных Фаз с Обменом (ПСФО) осуществляется заменой в (5.3) для радиационного перехода  $\langle i|\vec{e}\vec{r}|k \rangle$  на  $\langle i|\vec{e}\vec{D}(\omega)|k \rangle$  - решение уравнения (1.37). Для безрадиационного перехода учёт ПСФО сводится к замене  $\langle kq|U|ij \rangle$  в (5.4) на  $\langle kq|\Gamma(\omega)|ij \rangle$  - решения уравнения (1.40) [1, АМ].

Наряду с уширением линий, соответствующих ХФ вакансиям, взаимодействие атомных электронов приводит к появлению новых. Так, одиночная вакансия  $k$  может переходить в более сложные конечные состояния, нежели представленные диаграммами (5.2). В результате спектр конечных состояний усложняется, в нём, наряду с одноэлектронными линиями появляются более сложные, соответствующие созданию двух и более вакансий. Возникающие при этом электроны могут либо занимать дискретные уровни в ионе-остатке, либо уходить в сплошной спектр.

Соответствующие линии называются *сателлитами*. Они создаются в основном за счёт *встряски* - внезапного изменения поля, действующего на остальные атомные электроны (обычно из внешних подоболочек), при удалении электрона из промежуточных или внутренних оболочек. Встряска приводит к переходу одного или даже нескольких электронов на возбуждённые уровни иона-остатка или в его сплошной спектр. Первый процесс называем *встряской-возбуждением* (shake-up), а второй *встряской-удалением* (shake-off). Встряска изображается следующим элементом, добавляемым к любой дырочной линии в общей диаграмме, описывающей распад вакансии:

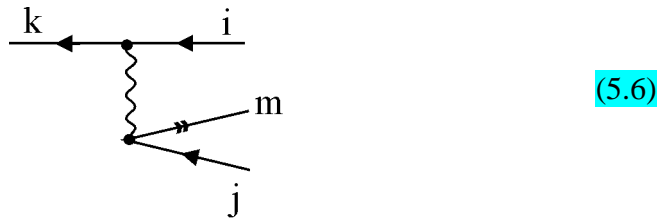


Обратим внимание, что в отличие от (5.2) состояние начальной дырки и одной из дырок конечного состояния совпадают. Электрон  $s$  может быть на дискретном уровне и в сплошном спектре.

Полные энергии возбужденных атомных состояний типа один электрон  $s$  и две дырки  $k^{-1}j^{-1}$ ,  $sk^{-1}j^{-1}$  больше, чем энергии состояния с одной вакансией  $k$ . Поэтому в фотоэлектронных спектрах [2-6] они соответствуют меньшим кинетическим энергиям вылетающего фотоэлектрона и образуют сателлиты встряски-возбуждения. Они имеют «хвост» и в области сплошного спектра, вызванный встряской-удалением. Согласно теореме Купманса [7], первым приближением к энергии ионизации являются теоретические орбитальные одноэлектронные энергии. Их расчёт в приближении ХФ довольно груб. Учет многочастичных поправок для положений вакансий таких

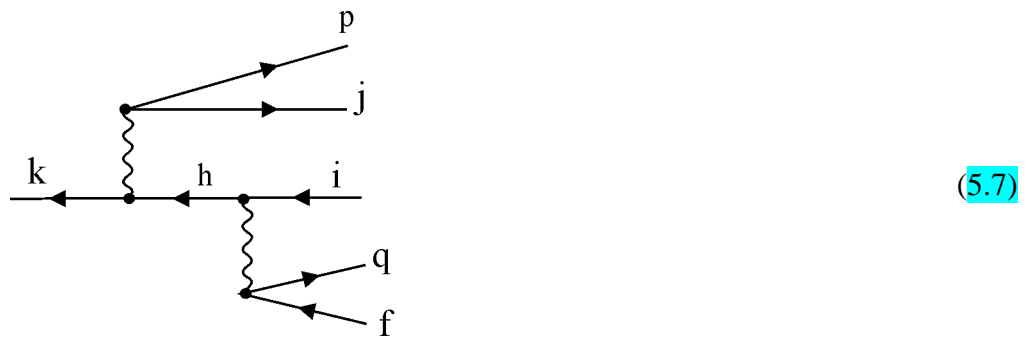
возбуждений по методам многочастичной теории возмущений [8] приводит к уменьшению теоретических энергий ионизации внутренних оболочек на величину 10-20 эв и в результате дает величины, находящиеся в удовлетворительном согласии с экспериментом (с точностью до 1-2 эв).

Оже-распад вакансии в состоянии типа две дырки и одна частица, показанный на диаграмме (5.2) приводит к уширению основной фотоэлектронной линии. В некоторых случаях высвобождаемой энергии недостаточно для удаления электрона из атомных оболочек, но достаточно для возбуждения его в связанное состояние, которое обозначено сдвойной стрелкой:



Матричный элемент Оже-перехода особенно велик, если главные квантовые числа взаимодействующих вакансий  $i^{-1}k^{-1}$  совпадают. Такие переходы имеют специальное название – переходы Костера-Кронига. Если совпадают главные квантовые числа всех трёх вакансий  $n_i = n_k = n_j$ , то имеет место переход супер-Костера-Кронига.

Возможен также двойной Оже-процесс, при котором одна вакансия распадается на три дырки и два электрона [9, 10]:



Вклад в ширину вносят также диаграммы, подобные (5.7), но с перестановкой моментов рождения пар  $pj^{-1}$  и  $qf^{-1}$ , а также с частицей в промежуточном состоянии (см. правила построения диаграмм в Разделе 1.3).

В этой главе будет описана Многочастичная Теория Возмущений (МТВ) (см. Раздел 1.4) применительно к приведенным выше процессам. Будут рассмотрены методы расчета как для заполненных, так и для незаполненных в основном состоянии оболочек.

## 5.2. Энергии атомных уровней

Если ограничиться одноэлектронной картиной фотоионизации, то в конечном состоянии присутствуют только одна дырка  $k$  и один электрон  $q$  в континууме, энергии которых связаны законом сохранения:

$$\omega = \varepsilon_q - \varepsilon_k \quad (5.8)$$

Согласно теореме Купманса [7], орбитальная энергия  $\varepsilon_k$ , рассчитанная в приближении Хартри-Фока, равна энергии ионизации атомной оболочки  $k$ . Из сравнения теоретических орбитальных энергий с экспериментальными энергиями ионизациями, приведенными в Таблице 5.1, видно, что одноэлектронное приближение (теорема Купманса) существенно завышает энергии ионизации для внутренних и промежуточных оболочек. Это различие связано с релаксацией ионного остова. Релаксация приводит к уменьшению энергий связи по сравнению с одноэлектронными значениями и к появлению сателлитов встряски – возбуждения и удаления.

Точные энергии ионизации могут быть получены как разности полных энергий нейтрального атома и иона, рассчитанных методом самосогласованного поля:

$$E_b^{\Delta SCF}(k) = E_{tot}^{HF}(k^{-1}) - E_{tot}^{HF}, \quad (5.9)$$

где  $k^{-1}$  - вакантное относительно основной конфигурации исходного атома состояние (дырка в оболочке  $k$ ). Подобный метод расчёта обозначается как  $\Delta SCF$ .

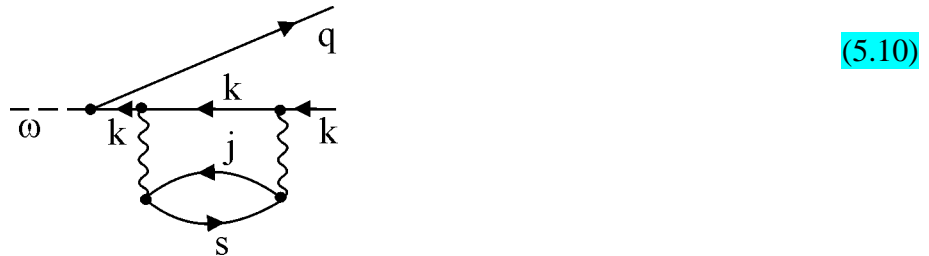
Конфигурация основного состояния (именуемая иногда *Ферми-вакуумом*) не имеет дополнительных индексов, а указываются только возбужденные (относительно основной конфигурации) состояния и дырки. Как отмечено выше, сателлитные состояния типа «две дырки - одна частица» обозначаются как  $i^{-1}j^{-1}s$ . Метод  $\Delta SCF$  - хорошее приближением для расчета энергии ионизации, если начальное и конечное состояния находятся на достаточно больших энергетических расстояниях от других состояний атома или иона и, следовательно, взаимодействие конфигураций мало [11]. Энергии некоторых внутренних уровней инертных газов, рассчитанные различными методами, сравниваются с экспериментом в Таблице 5.1. Энергии связи, рассчитанные релятивистским методом  $\Delta SCF$  [12] и методами МТВ, находятся в хорошем согласии с экспериментом, в то время как энергии связи, рассчитанные по теореме Купманса (в одноэлектронном приближении), во всех случаях существенно больше.

Однако может случиться, что разность энергий между состоянием с одной дыркой  $k^{-1}$  и каким-то из состояний типа две дырки и одна частица  $i^{-1}j^{-1}s$  мала, а кулоновское взаимодействие велико. Например, энергия  $4p^{-1}$ - вакансии в атомах, находящихся в Периодической системе элементов Менделеева вблизи Хе, близка к энергии состояний типа «две дырки - одна частица»  $4d^{-2}4f$ , а матричный элемент взаимодействия между этими состояниями велик, так как главные квантовые числа всех взаимодействующих состояний совпадают. В результате, в  $4p$  фотоэлектронных спектрах этих атомов наблюдаются очень большие сдвиги энергий, уширение и расщепление линий [13], которые не описываются в рамках приближения ХФ. Эти эффекты могут быть рассчитаны в более высоких порядках теории возмущения методами МТВ [14, 15] или взаимодействия конфигураций [16]. Релаксация ионного остова, т.е. его перестройка после образования вакансии, приводит к

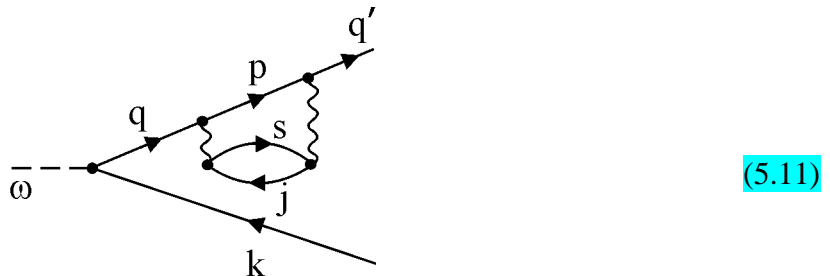
асимметричному уширению основной линии и появлению сателлитных линий. Для расчета интенсивностей и форм сателлитных линий должна быть учтена динамика релаксации остова. Подходы к решению этой проблемы будут рассмотрены в следующих разделах настоящей Главы.

### 5.3. Поляризационное взаимодействие вакансий

Возникновение внутренней вакансии  $k^{-1}$  может быть представлено как внезапное включение потенциала дырки  $W_h$ . Этот потенциал поляризует электронные оболочки и приводит к возбуждению частично-дырочных пар, которые экранируют поле вакансии:

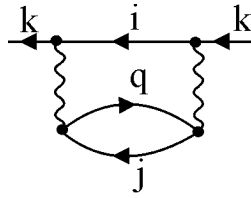


Согласно МТВ [17], возбуждения электрон-дырочных пар приводят к динамической эволюции электронной оболочки под действием потенциала  $W_h$ . Это поляризационное взаимодействие приводит к изменению таких параметров вакансии как энергия, ширина и интенсивность линии, по сравнению с одноэлектронными значениями. Кроме того, возникают сателлитные состояния  $k^{-1}j^{-1}s$ . Такие же состояния возникают при взаимодействии вылетающего электрона с атомными оболочками, изображенными на следующей диаграмме:



Влияние таких процессов на интенсивности и угловое распределение наиболее существенно вблизи порога ионизации.

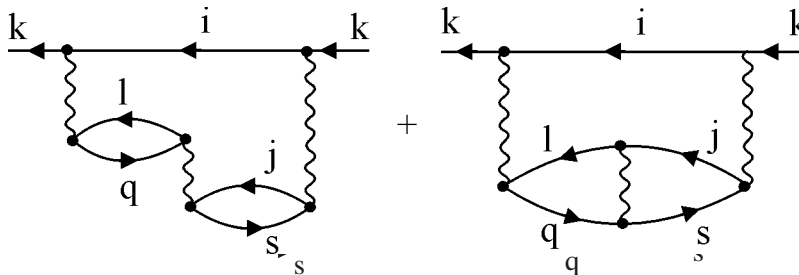
В этой главе мы рассматриваем фотоионизацию атомных оболочек, достаточно далеко отстоящих друг от друга по энергии. В таком случае вероятность перехода дырки  $k^{-1}$  в другие состояния мала, что соответствует так называемому диагональному приближению [18]. Это название происходит от ограничения процессами с одинаковыми внешними линиями. В наинишем приближении по межэлектронному взаимодействию в таком подходе поправка к состоянию дырки изображают следующей диаграммой, представляющей вклад взаимодействия виртуального состояния  $i^{-1}j^{-1}q$  с дыркой  $k^{-1}$ :



(5.12)

На языке теории многих тел (см. Раздел 1.4) эта диаграмма в выбранном приближении вносит основной вклад в так называемую *собственно-энергетическую часть* одночастичной функции Грина.

Поскольку электронные корреляции, приводящие к образованию сателлитов, во многих случаях являются весьма сильными, существенными оказываются также диаграммы третьего порядка, представляющие взаимодействия между такими состояниями. Примеры таких диаграмм следующие:



(5.13)

Такие процессы определяют ширины уровней при учёте их взаимодействия с возбуждениями сплошного спектра. Влияние поляризационного взаимодействия и других многоэлектронных процессов на спектр вакансии рассматривается в данной Главе при помощи техники спектральных функций, основанной на методе функций Грина.

#### 5.4. Собственно-энергетическая часть функции Грина и спектроскопические параметры

Функция Грина вакансии в одноэлектронном приближении записывается как [19, 11]:

$$G^{HF}(E) = \frac{1}{\varepsilon_k - E - i\eta} \quad (5.14)$$

где  $\varepsilon_k$  – хартри-фоковская энергия дырки (соответствующая теореме Купманса),  $E$  – энергетический параметр, а  $\eta$  – бесконечно малая величина. *Спектральное распределение*, или спектральная функция, определяется соотношением:

$$A(E) = \frac{\text{Im} G(E)}{\pi}, \quad (5.15)$$

где  $G(E)$  – точная одночастичная функция Грина (см., к примеру, [20]).

В одноэлектронном приближении ХФ спектральная функция имеет вид дельта-функции:

$$A^{HF}(E) = \delta(E - \varepsilon_k) \quad (5.16)$$

Функция Грина дырки, возникшей в системе взаимодействующих электронов, описывает эволюцию системы после удаления электрона. В упомянутом выше диагональном приближении эта функция Грина записывается как:

$$G_k(E) = \frac{1}{-E + \varepsilon_k + \Sigma_k(E)}, \quad (5.17)$$

где  $\Sigma_k(E)$  – собственно-энергетическая часть функции Грина, которая определяется действительной  $\text{Re}\Sigma_k(E)$  и мнимой  $\text{Im}\Sigma_k(E)$  частями.

Тогда спектральная функция вакансии с учетом корреляций запишется как [14, 18-22]:

$$A_k(E) = \frac{\text{Im} G_k(E)}{\pi} = \frac{1}{\pi} \frac{-\text{Im} \Sigma_k(E)}{(-E + \varepsilon_k + \Sigma_k(E))^2 + (\text{Im} \Sigma_k(E))^2} \quad (5.18)$$

В наинизшем (втором) порядке действительная и мнимая части собственно-энергетической части функции Грина даются двумя следующими формулами [14, 18]:

$$\text{Re} \Sigma_k(E) = \sum_{ijs} \left( \sum_{n_s} + \int_{\varepsilon_s} d\varepsilon_s \right) \frac{(-1)^{l+h} |\langle kj|U|is \rangle|^2}{-E + \varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_s} \quad (5.19)$$

$$\text{Im} \Sigma_k(E) = \pi \sum_{ijs} (-1)^{l+h} |\langle kj|U|is \rangle|^2 \delta(-E + \varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_s). \quad (5.20)$$

Здесь  $l$ -число фермионных петель,  $h$  - число дырочных линий на фейнмановской диаграмме. Интеграл в (5.19) понимается в смысле главного значения.  $\langle kj|U|is \rangle$  – кулоновские матричные элементы с учетом обмена, которые удобно здесь представить в виде, аналогичном, но несколько отличном от использованного в (1.37):

$$\langle kj|U|is \rangle = \sum_{\lambda} f_{\lambda} \langle kj|V^{\lambda}|is \rangle - \sum_{\mu} g_{\mu} \langle ki|V^{\mu}|js \rangle, \quad (5.21)$$

где радиальные части кулоновских интегралов  $V_{kjis}^{\lambda}$ , определены формулой (1.61, 1.62). В одноэлектронных функциях (1.57) разделены радиальные, угловые и спиновые переменные.

Интегрирование по угловым переменным и суммирование по спиновым для расчета вклада диаграмм можно провести аналитически. Для этого была разработана специальная графическая техника [23]. Весовые множители  $f_{\lambda}$  and  $g_{\mu}$  рассчитываются для каждой

вершины, обозначающей взаимодействия, согласно *моментной диаграмме* [23], топологически эквивалентной [24] *фейнмановской диаграмме*. Иллюстрации использования этой техники для расчётов многоэлектронных атомов можно найти в [25]. Приводимые в данной Главе результаты интегрирования по угловым переменным и суммирования по спиновым получены с помощью техники [23-25].

Сформулируем правила применения техники *моментных диаграмм* к *фейнмановским диаграммам*, соответствующим частично дырочным состояниям, связанным в полный момент:

1. Фрагмент *фейнмановской диаграммы* с линией взаимодействия заменяется топологически эквивалентным фрагментом *моментной диаграммы*, со стрелками на начальной дырке, конечной частице и на линии взаимодействия и с весовым множителем  $(-1)^{\lambda+l_k+l_s} \langle kj|V^\lambda|is \rangle$  следующим образом:

$$\Rightarrow (-1)^{\lambda+l_k+l_s} V_{kjis}^\lambda \times \quad (5.22)$$

При этом стрелки на исходной *фейнмановской диаграмме* не учитываются, а направления стрелок на *моментных диаграммах* для целого  $l$  несущественно [25]. Отметим также, что поскольку кулоновское взаимодействие отлично от нуля только между конфигурации одинаковой четности, фазовый множитель можно записать, как  $(-1)^{\lambda+l_i+l_j}$ , а стрелки поставить на две дырки в конечном состоянии.

2. Все линии на *моментной диаграмме* с каждой стороны вершины должны быть связаны в промежуточные угловые моменты и полный момент. При связывании в полный угловой момент надо учитывать весовой множитель  $(2L+1)^{1/2}$ , что графически [25] изображается толстой линией.

3. При связывании момента дырки с моментами дырки или частицы, следует использовать правило Джадда [24], согласно которому при связывании дырки в полный момент с другим дырочным или электронным состоянием магнитные квантовые числа (проекция углового момента) меняют знак и возникает дополнительный фазовый множитель  $(-1)^{l+1/2+m_l+m_s}$ . На *моментной диаграмме* это выражается в добавлении стрелок, направленных к вершине на орбитальной и спиновой диаграммах.

4. Поскольку мы рассматриваем только кулоновское взаимодействие, не зависящее от спина, спиновая диаграмма получается из орбитальной удалением линии взаимодействия и соответствующих стрелок.

Рассмотрим расчет весового множителя для диаграммы второго порядка (5.12), изображающей возбуждения сателлитов встряски при фотоионизации. При ионизации атома с заполненными оболочками возникает только одно состояние иона с полным угловым моментом  $L=l_k$  и спином  $S=1/2$ . В приближении  $LS$ -связи угловые моменты двух дырок  $i^{-1}$  и  $j^{-1}$  связываются в промежуточный момент  $L_{ij}$  и спин  $S_{ij}$ . Поскольку состояния со всеми промежуточными моментами принимают участие в экранировании вакансии, подразумевается, что суммирование *фейнмановских диаграмм* по всем  $i$  и  $j$  в формуле для



собственно-энергетической части функции Грина (5.19) и (5.20), включает также все возможные значения  $L_{ij}$  и  $S_{ij}$ . Весовые множители прямого и обменного членов кулоновского взаимодействия зависят от  $L_{ij}$  и  $S_{ij}$  даются двумя следующими формулами [26]:

$$f_{\lambda} = (-1)^{S_{ij}+1} \frac{[S_{ij}L_{ij}]^{1/2}}{2^{1/2}[l_k]^{1/2}} \begin{Bmatrix} L_{ij} & l_k & l_s \\ \lambda & l_j & l_i \end{Bmatrix} \quad (5.23)$$

$$g_{\lambda} = (-1)^{L_{ij}+l_k+l_s} \frac{[S_{ij}L_{ij}]^{1/2}}{2^{1/2}[l_k]^{1/2}} \begin{Bmatrix} L_{ij} & l_k & l_s \\ \mu & l_i & l_j \end{Bmatrix} \quad (5.24),$$

где введено обозначение  $[q]=2q+1$ , а выражения в фигурных скобках есть  $6j$ - символы [ИС].

Эти формулы отличаются от формул работы [27] только общим фазовым множителем. Таким образом, мы полностью определили метод расчета всех величин, необходимых для получения функции Грина дырки и теперь рассмотрим применение метода спектральных функций для определения параметров спектральных линий.

Описание состояний в терминах квазичастиц возможно, если выполнено следующее соотношение [19]:

$$\text{Re} \Sigma_k(E) \gg \text{Im} \Sigma_k(E) \quad (5.25)$$

Спектр энергий связи электрона определяется из решений уравнения Дайсона [20]:

$$\bar{E} = \varepsilon_k + \text{Re} \Sigma_k(\bar{E}) \quad (5.26)$$

Решения уравнения (5.26) соответствуют основной и сателлитным линиям в фотоэлектронном спектре. Таким образом, влияние релаксации на энергию основной линии может быть учтено двумя методами: решением уравнения Дайсона (5.26) и рассмотренным выше методом  $\Delta\text{SCF}$ . В таблице 5.1 теоретические энергии ионизации атомных оболочек, рассчитанные по уравнению (5.26) и методом  $\Delta\text{SCF}$  сравниваются с экспериментом. Из этой таблицы видно, что энергии связи, рассчитанные по теореме Купманса, как упоминалось выше, отличаются от экспериментальных значений на 10 эВ и более, в то время как энергии связи, рассчитанные с учетом релаксации двумя указанными методами согласуются с экспериментом с точностью около 1 эВ.

Разложив вблизи полюса действительную часть собственно-энергетической части функции Грина и пренебрегая изменениями мнимой части получим, что спектральная функция, может быть представлена в виде:

$$A(E) = f \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma/2}{(E - \bar{E})^2 + (\Gamma/2)^2}, \quad (5.27)$$

где ширина спектральной линии  $\Gamma$  (полная ширина на половине высоты) дается формулой:

$$\Gamma = -2\pi f \operatorname{Im} \Sigma_k(\bar{E}) \quad (5.28)$$

а спектроскопический фактор  $f$  определен формулой:

$$f = \frac{1}{1 - \alpha} \quad (5.29)$$

где:

$$\alpha = \left. \frac{\partial \operatorname{Re} \Sigma_k(E)}{\partial E} \right|_{E=\bar{E}} \quad (5.30)$$

Спектроскопический фактор равен доле всего спектрального распределения вакансии, соответствующей основной линии. Можно также показать, что выполняются следующие правила сумм [18, 21]:

$$\sum f_n + \int_{-\infty}^{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_s} \frac{1}{\pi} \frac{\operatorname{Im} \Sigma_k(E) dE}{(\varepsilon_k - E + \Sigma_k(E))^2 + (\operatorname{Im} \Sigma_k(E))^2} = 1 \quad (5.31)$$

$$\sum_n f_n E_n + \int_{-\infty}^{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_s} \frac{1}{\pi} \frac{E \operatorname{Im} \Sigma_k(E) dE}{(\varepsilon_k - E + \Sigma_k(E))^2 + (\operatorname{Im} \Sigma_k(E))^2} = \varepsilon_k \quad (5.32)$$

Первое из этих соотношений означает, что релаксационные эффекты не меняют полной интенсивности линии, а приводят к появлению набора дискретных сателлитов возбуждения и сплошного спектра двойной ионизации вместо одной узкой линии. Второе соотношение означает, что центр тяжести всего спектрального распределения с учетом релаксации совпадает с одноэлектронной энергией исходной вакансии. Такое же правило сумм получено в модели, в которой интенсивность сателлита пропорциональна перекрытию между исходным и релаксированным состояниями [28].

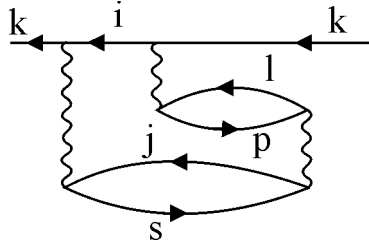
В приближении ХФ учтены диаграммы первого порядка по межэлектронному взаимодействию, соответствующие возбуждению частично-дырочных пар (теорема Бриллюэна [7]). Следующий порядок теории возмущений соответствует примешиванию к основному (вакуумному) состоянию частично-дырочных пар типа  $l^{-1}j^{-1}rs$ . В МТВ вклад таких корреляций соответствует учету диаграмм «назад по времени» (см. обсуждение (1.36)). Взаимодействие такого возбуждения с вакансией  $k^{-1}$  показано на следующей диаграмме:



Вклад этой диаграммы в собственную энергию дается формулой:

$$\text{Re}\Sigma_k(E) = \sum_{ijsp} \left( \sum_{n_s, n_p} + \iint d\varepsilon_s d\varepsilon_p \right) \frac{(-1)^{l+h} |\langle kj|U|ps\rangle|^2}{E + \varepsilon_j - \varepsilon_s - \varepsilon_p} \quad (5.34)$$

Кроме того, спонтанно возникшее в основном состоянии возбуждение типа две дырки и одна частица  $l^{-1}j^{-1}qs$ , взаимодействуя с вакансией, может аннигилировать, причем оператор такого взаимодействия совпадает с оператором  $W_h$  приводящим к образованию сателлитов:



(5.35)

Вклад этой диаграммы в действительную часть собственной энергии дается формулой:

$$\text{Re}\Sigma_k(E) = \sum_{ijsp} \left( \sum_{n_s, n_p} + \iint d\varepsilon_s d\varepsilon_p \right) \frac{(-1)^{l+h} \langle lj|U|ps\rangle \langle kl|U|ip\rangle \langle ij|U|ks\rangle}{(\varepsilon_j + \varepsilon_l - \varepsilon_s - \varepsilon_p)(-E + \varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_s)} \quad (5.36)$$

Здесь интегрирование проводится в смысле главного значения.

Релаксация внезапно возникшей внутренней вакансии – это переход от волновых функций основного состояния атома в релаксированное состояние иона. Нет однозначного выбора базиса волновых функций для расчета параметров этого процесса. Возможны несколько подходов, основанных на ХФ атомных волновых функциях. В приближении «замороженного» остова волновые функции возбужденных состояний рассчитываются в потенциале, полученном с использованием радиальных частей волновых функций основного состояния. При этом отсутствие двух электронов учитывается в числах заполнения двух оболочек. В релаксированном приближении самосогласованно рассчитывается конфигурация атома с двумя дырками и в этом поле находятся возбужденные состояния.

Возможно также промежуточное, так сказать, *релаксированно-замороженное* приближение, в котором самосогласованно рассчитывается состояние с одной внутренней дыркой, а вторая дырка учитывается лишь в числах заполнения. Наиболее простое, называемое замороженным, приближение соответствует общему подходу МТВ к описанию эволюции системы под действием оператора  $W_h$ .

Релаксированно-замороженное приближение обычно используется для расчета скоростей Оже-распада и ширины линий. Результаты для этих величин находятся в хорошем согласии с экспериментом [29]. Полностью релаксированное приближение дает наилучшие результаты при расчете ширин и форм сателлитных линий [30, 31]. Спектроскопические факторы и энергии связи для линии Ne 1s, рассчитанные в

различных приближениях сравниваются с экспериментом в **Таблице 5.2**. Спектроскопический фактор, рассчитанный в «замороженном» приближении во втором порядке МТВ немного меньше экспериментального значения, а абсолютная величина энергии релаксации несколько завышена. Учет корреляций в основном состоянии уменьшает энергию релаксации и улучшает согласие с экспериментом. Энергия релаксации, рассчитанная в релаксированно-замороженном приближении, находится в хорошем согласии с экспериментом даже в наинизшем порядке теории возмущений. Из приведенных данных следует также, что спектроскопический фактор основной линии менее чувствителен к методу расчета, чем суммарные спектроскопические факторы сателлитов.

Рассмотрим релаксацию вакансии в атомах с одной незаполненной внешней оболочкой. При ионизации внутренней оболочки атома с незаполненной внешней оболочкой  $l_j^N L_j S_j$ , орбитальный момент и спин вакансии складываются с полными орбитальным моментом и спином незаполненной оболочки в состояние  $LS$  ионного остова. В схеме  $LS$  связи такие состояния с различными  $L$  и  $S$  не взаимодействуют друг с другом. Поэтому рассмотренный подход МТВ может быть применен к каждому из таких каналов в отдельности. Однако в этом случае важно исследовать зависимость величины энергии релаксации от термина, что и будет сделано ниже с помощью графических методов теории углового момента **[23,25]**.

Рассмотрим вклад в релаксацию возбуждений сателлитов из незаполненной оболочки. В каждом из  $L$ - $S$  каналов сателлитное состояние  $l_i^{-1} l_j^{-1} l_s$  характеризуется термом  $L_j S_j$  оболочки  $l_j^{N-1}$  и промежуточным моментом и спином  $L_{ij} S_{ij}$  их связывания с вакансией  $l_i$ . Используя графические методы, получим вместо **(5.23)** и **(5.24)** следующие две формулы для весовых множителей:

$$f_{\lambda(L_j S_j L_{ij} S_{ij})} = N_j^{1/2} G_{\underline{L}_j \underline{S}_j}^{L_j S_j} \sum_q (-1)^{L+L_j+L_{ij}+l_i+l_k+S+3\underline{S}_j+2S_{ij}} [q][L_j S_j L_{ij} S_{ij}]^{1/2} \times \left\{ \begin{array}{ccc} \underline{L}_j & L & q \\ l_s & l_i & L_{ij} \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{ccc} l_k & l_j & q \\ l_s & l_i & \lambda \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{ccc} \underline{L}_j & L & q \\ l_k & l_j & L_j \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{ccc} 1/2 & \underline{S}_j & S_{ij} \\ 1/2 & S & S_j \end{array} \right\}, \quad (5.37)$$

$$g_{\mu(L_j S_j L_{ij} S_{ij})} = N_j^{1/2} [L_j L_{ij} S_j S_{ij}]^{1/2} [S]^{-1} (-1)^{L+L_j+L_{ij}+l_k+l_s+\mu} \times G_{\underline{L}_j \underline{S}_j}^{L_j S_j} \left\{ \begin{array}{ccc} L & \underline{L}_j & \mu \\ l_i & l_s & L_{ij} \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{ccc} L & \underline{L}_j & \mu \\ l_j & l_k & L_j \end{array} \right\} \delta(S, \underline{S}_j), \quad (5.38)$$

где  $G_{\underline{L}_j \underline{S}_j}^{L_j S_j}$  - генеалогические коэффициенты **[ИС]**, а состояния конфигурации  $l_j^{N-1}$  - угловой момент  $L_j$  и спин  $S_j$  подчеркнуты.

Чтобы получить полный вклад возбуждения сателлитов из незаполненной оболочки в релаксацию вакансии надо просуммировать для каждого  $LS$  канала по всем термам  $L_j S_j$  конфигурации  $l_j^{N-1}$  и по всем возможным значениям  $L_{ij} S_{ij}$ . Кроме того, надо учесть также

возбуждения из заполненных внешних  $l_p^{A_p+2}$  оболочек в незаполненную  $l_j^N$ . В этом случае  $l_s$  совпадает с  $l_j$ . Применив метод моментных диаграмм, получим:

$$f_\lambda = (N+1)^{1/2} [\bar{L}_j L_{ip} \bar{S}_j S_{ip}]^{1/2} G_{L_j S_j}^{\bar{L}_j \bar{S}_j} (1)^{L+S+2S_j+3\bar{S}_j} \left\{ \begin{matrix} L_{ip} & l_k & l_j \\ \lambda & l_p & l_i \end{matrix} \right\} \times \quad (5.39)$$

$$\left\{ \begin{matrix} L & l_k & L_j \\ l_j & \bar{L}_j & L_{ip} \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} S & 1/2 & S_j \\ 1/2 & \bar{S}_j & S_{ip} \end{matrix} \right\}$$

$$g_\mu = (N+1)^{1/2} [\bar{L}_j L_{ip} \bar{S}_j S_{ip}]^{1/2} G_{L_j S_j}^{\bar{L}_j \bar{S}_j} (1)^{L+S+2S_j+3\bar{S}_j} \left\{ \begin{matrix} L_{ip} & l_k & l_j \\ \lambda & l_p & l_i \end{matrix} \right\} \times \quad (5.40)$$

$$\left\{ \begin{matrix} L & l_k & L_j \\ l_j & \bar{L}_j & L_{ip} \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} S & 1/2 & S_j \\ 1/2 & \bar{S}_j & S_{ip} \end{matrix} \right\}$$

Состояния термов конфигурации  $l_j^{N+1}$  обозначены чертой сверху.

Как видно из полученных выше формул, а также из (5.23) и (5.24) для заполненных оболочек, в релаксацию вакансии дают вклад несколько промежуточных моментов  $L_{ij}$  и  $S_{ij}$ . Для того, чтобы получить полное спектральное распределение вакансии (спектральную функцию), надо просуммировать в формуле (5.39) по всем различным значениям  $L_{ij}$  и  $S_{ij}$ , используя при этом различные энергетические знаменатели.

Уравнение Дайсона имеет одно решение, соответствующее основной линии и группе решений, соответствующих сателлитам. Рассмотрим решение, соответствующее основной линии. В этом случае энергетический знаменатель равен энергии возбуждения частично-дырочной пары наружных оболочек, что составляет обычно 10-30 эв. Если дырки  $i$  и  $j$  принадлежат различным атомным оболочкам, энергетическое расщепление между разными термами  $L_{ij} S_{ij}$  определяется кулоновскими и обменными матричными элементами взаимодействия электронов различных оболочек. Расчеты показывают, что в этом случае энергетическое расщепление составляет единицы эВ и менее. Пренебрегая расщеплением между термами, и проведя суммирование для монополюсного члена ( $i=k$ ) по всем возможным  $L_{ij}$  и  $S_{ij}$  в (5.23) и (5.24), получим для случая заполненных оболочек следующее выражении для кулоновского матричного элемента:

$$\left| \langle kj|U|ks \rangle \right|^2 = \frac{2}{[\lambda \mu_k]} \left| \langle kj|V^\lambda|ks \rangle \right|^2 - \frac{4(-1)^{l_i+l_j}}{[l_k]} \left\{ \begin{matrix} l_k & l_k & \lambda \\ l_s & l_j & \mu \end{matrix} \right\} \langle kj|V^\lambda|ks \rangle \langle kk|V^\mu|js \rangle + \frac{2}{[\mu l_k]} \left| \langle kk|V^\mu|js \rangle \right|^2 \quad (5.41)$$

В случае незаполненной оболочки кроме этого, надо провести суммирование по всем термам конфигурации  $l_j^{N-1}$ , поскольку все такие термы, совместимые с сохранением полного углового момента, дают вклад в энергию релаксации вакансии. Просуммировав по  $q$  формулу (5.37) для случая монополюсного сателлита ( $\lambda=0$ ,  $l_i=l_k$  и  $l_j=l_s$ ), возведя в квадрат, просуммировав по всем промежуточным моментам  $L_{ij}$  и  $S_{ij}$ , получим:

$$f_{0(L_j S_j)}^2 = \frac{N \left( G_{L_j S_j}^{L_j S_j} \right)^2}{[l_k l_j]} \quad (5.42)$$

Просуммировав далее по всем термам конфигурации  $l_j^{N-1}$  и воспользовавшись соотношением ортогональности для генеалогических коэффициентов [ИС] получим окончательно:

$$f_0^2 = \frac{N_j}{[l_k l_j]} \quad (5.43)$$

Таким образом, мы получили важное соотношение: вклад в монополярную релаксацию вакансии вследствие возбуждения спутников из незаполненной оболочки пропорционален числу электронов в этой оболочке и не зависит ни от термина этой оболочки  $L_j S_j$ , ни от термина ионного остова  $LS$ . Подобное суммирование для обменного члена не может быть сделано в явном виде. Однако очевидно, что в случае монополярной релаксации глубоких оболочек обменный член существенно меньше прямого.

Аналогичное суммирование можно провести и для возбуждений из заполненной оболочки в незаполненную оболочку. В этом случае формула для прямого монополярного члена выглядит аналогично:

$$f_0^2 = \frac{4l_j + 2 - N_j}{[l_k l_j]} \quad (5.44)$$

В этом случае величина релаксации пропорциональна числу свободных мест в незаполненной оболочке и также не зависит от термина.

Полученные формулы для весового фактора позволяют сделать оценку монополярной релаксации, сопровождающей фотоионизацию атомов с незаполненной оболочкой. Теоретические спектроскопические факторы [26] линий обычно используемых в фотоэлектронной спектроскопии для большинства атомов приведены в Таблице 5.3. При расчете учитывались только монополярные возбуждения, а вклад процессов, изменяющих исходную вакансию, пренебрегался. При расчете волновых функций и энергий использовалось релаксированно-замороженное приближение. Учитывались возбуждения из оболочек с энергией связи до 150 эВ в частично заполненные и незаполненные оболочки, равно как и в сплошной спектр.

Из анализа этой таблицы можно сделать следующие выводы. Спектроскопические факторы различных внутренних оболочек одного и того же атома почти совпадают. Например, спектроскопические факторы линий  $K\gamma 2p$  и  $of K\gamma 3d$  равны соответственно 0.84 and 0.86. Это совпадение связано с тем, что релаксация определяется экранированием внутренней вакансии возбуждениями из валентных оболочек. Поэтому спектроскопический фактор определяется в основном числом электронов в валентных оболочках и их энергиями связи и кулоновским взаимодействием с возбужденными оболочками. Если самая внешняя оболочка s- типа, то экранировка меньше и спектроскопический фактор основной линии больше. При заполнении с ростом атомного номера внешней оболочки спектроскопический фактор уменьшается. Например, спектроскопические факторы уменьшаются в ряду от В до Ne, в то время, как в Na

частичное заполнение 3s- оболочки приводит к увеличению энергии связи 2p-электронов и спектроскопический фактор немного увеличивается. Экранирование вакансии больше, если волновая функция внешней оболочки не имеет радиальных нулей. Поэтому спектроскопический фактор Ne 1s меньше, чем Kr 2p и Kr 3d, также 2p спектроскопические факторы 3d атомов меньше, чем 3d спектроскопические факторы 4d атомов.

Спектроскопические факторы внутренних оболочек меняются незначительно: от 0.91 у Li 1s до 0.77 у Zn 2p. Поскольку все спектроскопические факторы находятся в узком интервале вблизи 0,8, учет спектроскопических факторов при расчете относительных интенсивностей линий в рентгеноэлектронных спектрах несущественен. Учет спектроскопического фактора необходим при расчете сечений фотоионизации, соответствующих основным линиям. Значение спектроскопического фактора 0.8 для Ne1s хорошо согласуется с экспериментом [32], где было получено, что интенсивность всех сателлитов ионизации Ne 1s составляет 25% интенсивности основной линии (20% всего спектра Ne 1s).

При исследовании твердых образцов оценки интенсивности сателлитов сильно зависят от метода удаления фона. Анализ для пяти элементов Al, Cu, Mo, Sn и Ta с удалением фона по Ширли [33] дал значения 0,27, 0,24, 0,12, 0,20 и 0,28 соответственно [34] (среднее значение 0,22), что качественно в основном согласуется с нашими результатами 0,11, 0,22, 0,18, 0,17 и 0,16 (среднее значение 0,17).

Сателлиты фотоионизации внутренних и валентных оболочек инертных газов возникают из-за многоэлектронных корреляций, сопровождающих фотоионизацию. В МТВ положения сателлитов даются решениями уравнения Дайсона. Энергии монополюсных сателлитов сдвинуты в сторону больших энергий связи относительно одноэлектронных энергий состояния типа «две дырки - одна частица». Интенсивности сателлитов равны соответствующим спектроскопическим факторам. Такое приближение справедливо в области далекой от порога ионизации, где вероятность возбуждения таких же состояний вылетающим электроном пренебрежимо мала.

Рассмотрим в качестве примера сателлиты фотоионизации 2s- оболочки атома Ne. Существуют два канала монополюсных сателлитов, отличающиеся полным спином двух дырок  $2s^{-1}2p^{-1}(^1,^3P)np(^2S)$  и два дипольных канала распада в состояния  $2p^{-2}(^1S)ns(^2S)$  и  $2p^{-2}(^1D)nd(^2S)$ . Результаты расчета интенсивностей сателлитов в приближении «замороженного остова» [22] приведены в Таблице 5.4. Как видно из этой таблицы, наименьший порядок МТВ хорошо воспроизводит интенсивности большинства сателлитов с  $n = 3$  с точностью 20% при условии, что сателлиты достаточно далеко отстоят друг от друга от энергии.

При выводе формул для формы линии (5.27), её ширины (5.28) и спектроскопического фактора (5.29) предполагалось, что выполнено неравенство (5.25) и изменением мнимой части собственно-энергетической части функции Грина можно пренебречь. В случае широких линий, включив также разложение мнимой собственной энергии в ряд по  $(E - \tilde{E})$  [21] получим следующие формулы для указанных величин:

$$A(E) = \frac{1}{\pi} \frac{1 - \alpha}{(1 - \alpha)^2 + \beta^2} \frac{\tilde{\Gamma}/2 + \beta(1 - \alpha)(E - \tilde{E})}{(E - \tilde{E})^2 + (\tilde{\Gamma}/2)^2}, \quad (5.45)$$

$$\tilde{\Gamma} = -\frac{2(1-\alpha)\text{Im}\Sigma_k(\tilde{E})}{(1-\alpha)^2 + \beta^2}, \quad (5.46)$$

$$\tilde{f} = \frac{1-\alpha}{(1-\alpha)^2 + \beta^2}, \quad (5.47)$$

где

$$\alpha = \frac{\partial \text{Re}\Sigma_k(z)}{\partial x} = \frac{\partial \text{Im}\Sigma_k(z)}{\partial y}, \quad (5.48)$$

$$\beta = \frac{\partial \text{Im}\Sigma_k(z)}{\partial x} = -\frac{\partial \text{Re}\Sigma_k(z)}{\partial y}. \quad (5.49)$$

Из формулы (5.45) следует, что уширение основных линий вследствие распада вакансий всегда асимметрично. Такое уширение линий в фотоэлектронных спектрах может быть вызвано и другими причинами. Линии в фотоэлектронных спектрах твердых тел всегда уширены из-за неупругого рассеяния электронов. Неупруго рассеянные электроны имеют меньшую кинетическую энергий, что приводит к подъему высокоэнергетической (по энергиям связи) стороны линии [33]. Поэтому экспериментально наблюдаемая асимметрия широких линий в твёрдых телах является результатом двух указанных выше эффектов.

Заметим, что в проводящих твердых телах появляется еще один канал релаксации внутренней вакансии. Это явление, названное релаксацией Ферми-поверхности, приводит к тому же направлению асимметрии, что и неупругое рассеяние [35, 36]. Будем называть это направление положительным. Выясним знак асимметрии, обусловленной распадом вакансии. Увеличение энергии связи исходной вакансии  $k^{-1}$  приводит к увеличению кинетической энергии  $\varepsilon_s$  в конечном состоянии  $i^{-1}j^{-1}s$ . Абсолютные величины кулоновских матричных элементов  $\langle kj|U|is\rangle$ , определяющих ширину линии, обычно уменьшаются с ростом кинетической энергии. Поэтому эффективная ширина линии уменьшается с ростом энергии связи, приводя к отрицательной асимметрии (противоположной направлению асимметрии, вызванной неупругим рассеянием и релаксацией Ферми-поверхности). Следует отметить, что асимметрия, вызванная релаксацией Ферми-поверхности обычно намного больше релаксации, вызванной распадом вакансии.

Преобразовав формулу (5.45), запишем асимметричную Лоренцеву форму линии в виде [37, 38]:

$$L_a(x) = \frac{1 + \beta'(x - x_0)/\Gamma/2}{1 + (x - x_0)^2 / (\Gamma/2)^2} \quad (5.50)$$

В случае асимметричного уширения, вызванного процессами Оже и Костера-Кронига, параметр асимметрии формы линии связан с производными действительной и мнимой частей собственной энергии  $\alpha$  и  $\beta$  следующей формулой:

$$\beta' = \frac{\beta}{1-\alpha} \quad (5.51)$$



Полная ширина линии  $\Gamma$  равна сумме левой  $\Gamma_1/2$  и правой  $\Gamma_r/2$  полуширин. Можно показать, что с точностью до бесконечно малых величин высших порядков  $\Gamma_1/2 = (\Gamma/2)/(1 - \beta')$  и  $\Gamma_r/2 = (\Gamma/2)(1 + \beta')$ , и полная ширина на половине высоты не меняется. Это свойство делает асимметричный профиль (5.50) очень удобным при подгонке спектров методом наименьших квадратов, поскольку ширина линии и её асимметрия являются независимыми параметрами. Используемый в некоторых работах индекс асимметрии  $\delta = \Gamma_r/\Gamma_1$  связан с введенным нами параметром асимметрии  $\beta'$  следующей формулой:

$$\beta' = \frac{2(\delta - 1)}{(\delta + 1)} \quad (5.52)$$

Для разложения перекрывающихся линий используется метод подгонки спектра параметрическими функциями [39]. Обычно для подгонки спектра достаточно трех параметров формы линии: лоренцевой ширины, гауссова уширения и параметра асимметрии формы. Гауссово инструментальное уширение может быть учтено сверткой функции Гаусса с асимметричной Лоренцевой функцией (5.50) или использованием смешанных Гаусс-Лоренцевых функций [39]. Подгонка экспериментального спектра асимметричной Лоренцевой функцией, уширенной гауссианом, позволяет получить параметры  $\Gamma$  и  $\beta'$  из эксперимента. Такая параметризация возможна, если асимметрия линии не очень сильная. Подобные линии будем называть квази-лоренцевыми. В случае большой асимметрии для подгонки используется формула Фано (1.50).

В качестве примера применения изложенной теории рассмотрим форму 2s- линий атомов от Si до Sc [38]. Для получения спектроскопических факторов и параметров асимметрии формы линий при расчете собственной энергии учитывалось несколько каналов распада и релаксации 2s- вакансии. Ширина линии определяется Оже - переходами  $2s^{-1} \rightarrow 2p^{-1}3p^{-1}ed(\epsilon s)$  и  $2s^{-1} \rightarrow 2p^{-1}3s^{-1}ep$ , при которых электроны в сплошном спектре имеют довольно малую кинетическую энергию. Учитывались и Оже-переходы, вклад которых в мнимую часть собственной энергии гораздо меньше. Применялось релаксированно-замороженное приближение. Теоретические ширины линий и параметры асимметрии 2s- рентгеноэлектронных линий приведены в Таблице 5.5.

Теоретическая ширина линии Ar 2s  $\Gamma_t = 2.21$  эв находится в хорошем согласии с экспериментом  $\Gamma_{\text{exp}} = 2.25$  эв [40] и теорией других авторов [41] ( $\Gamma = 2.27$  эв). Эксперимент [40] также дал отрицательную асимметрию линии Ar 2s. Авторы этой статьи качественно объяснили такое направление асимметрии спутниками возбуждения в непрерывный спектр, возникающими при фотоионизации 2p-оболочки.

## 5.5. Форма спутничных линий в фотоэлектронных спектрах

Рассмотрим соотношения между такими параметрами спутничных линий, как энергия, релаксационный сдвиг, интенсивность и ширина. При возбуждении спутников вакансии не меняется и удобно ввести малый параметр  $\Delta$  – сдвиг энергии спутника относительно одноэлектронного значения:

$$\Delta = -E + \varepsilon_k + \varepsilon_j - \varepsilon_s \quad (5.53)$$

Тогда основной вклад в собственную энергию вблизи сателлита  $k^{-1}j^{-1}s$  запишется в виде, следующем формулы для вклада второго порядка теории возмущений по межэлектронному взаимодействию в собственно-энергетическую часть (5.12):

$$\operatorname{Re} \Sigma_{k(js)k(js)}^{(2)}(\Delta) = -\frac{|\langle kj|U|ks\rangle|^2}{\Delta} \quad (5.54)$$

В этих обозначениях уравнение Дайсона запишется как:

$$\varepsilon_k + \varepsilon_j - \varepsilon_s - \Delta = \varepsilon_k - \frac{|\langle kj|U|ks\rangle|^2}{\Delta} \quad (5.55)$$

С учетом малости  $\Delta$  получим решение уравнение Дайсона:

$$\tilde{\Delta}_{k(js)} = \frac{|\langle kj|U|ks\rangle|^2}{\varepsilon_s - \varepsilon_j} \quad (5.56)$$

Тогда спектроскопический фактор изолированного сателлита малой интенсивности можно представить формулой, совпадающей с результатом (1.132) теории возмущений [ЛЛ]:

$$f_{k(js)} = \frac{1}{1 + |\langle kj|U|ks\rangle|^2 / \tilde{\Delta}_{k(js)}^2} \approx \frac{\tilde{\Delta}^2}{|\langle kj|U|ks\rangle|^2} = \frac{|\langle kj|U|ks\rangle|^2}{(\varepsilon_s - \varepsilon_j)^2} \quad (5.57)$$

Некоторые монопольные сателлиты в фотоэлектронных спектрах имеют профиль с поднятым высокоэнергетическим краем [6]. Покажем, что это направление асимметрии следует из формулы для спектральной функции во втором порядке теории возмущений и не зависит от знака матричного элемента. Предположим, что мнимая часть собственной энергии (5.20) постоянна. Тогда асимметрия формы спектральной функции (5.18) определяется резким изменением  $\operatorname{Re} \Sigma_{k(js)}^{(2)}(E)$ , следующим из формулы (5.54). При  $\Delta \rightarrow 0$   $\operatorname{Re} \Sigma_k^{(2)}(E)$  расходится, и спектральная функция обращается в нуль. Поэтому линия будет иметь лоренцеву форму, если сдвиг линии относительно этой точки больше полуширины линии:

$$\tilde{\Delta} \gg \Gamma/2 \quad (5.58)$$

Используя (5.56) и (5.57) это неравенство можно преобразовать к виду:

$$\text{Re } \Sigma_k(\tilde{\Delta}) \gg \text{Im } \Sigma_k(\tilde{\Delta}) \quad (5.59)$$

Таким образом, мы получили, что при выполнении стандартного условия квазичастичной картины сателлитная линия является лоренцевой (или квази-лоренцевой), и ее профиль может быть выражен через параметры, рассчитанные в одной точке. В противном случае, т.е. если мнимая и действительная части собственной энергии – величины одного порядка, форма спектральной линии является нелоренцевой и не выражается через параметры, рассчитанные в одной точке. При этом, как следует из формулы для спектральной функции, интенсивность линии, соответствующая меньшим кинетическим энергиям уменьшается, что приводит к предпочтительному положительному направлению асимметрии с поднятой высокоэнергетической стороной.

Случаи нарушения квазичастичной картины могут быть найдены в экспериментальных фотоэлектронных спектрах, если оценить  $\text{Re}\Sigma_k$  как сдвиг энергии сателлита относительно центра тяжести спектра, а ширину линии представить как  $f_k \text{Im}\Sigma_k$ . При этом спектроскопический фактор равен экспериментальному отношению интенсивности сателлита к основной линии. Экспериментальные значения интенсивностей и ширин некоторых сателлитов в фотоэлектронных спектрах Ne и полученные на их основе величины  $\text{Re}\Sigma_k$  и  $\text{Im}\Sigma_k$  представлены в [Таблице 5.6](#).

Пренебрежение двойной ионизацией при такой обработке экспериментальных данных приводит к ошибке около 10%. Несмотря на это можно сделать два вывода. Во-первых, во всех рассмотренных случаях действительная и мнимая части собственной энергии – величины одного порядка и стандартное условие применимости квазичастичной картины [\(5.25\)](#) нарушается. Во-вторых, расчеты  $\text{Im}\Sigma$  во втором порядке теории возмущений по формуле [\(5.20\)](#) всегда дает величины порядка единиц эВ, т.е. на порядок меньше экспериментальных значений. Это означает, что в данном случае для правильного расчета ширины сателлита должны быть учтены высшие порядки в разложении  $W_h$ .

Рассмотрим общий случай возбуждения дискретного сателлита  $k^{-1} \rightarrow k^{-1}j^{-1}s$  при наложении континуума  $k^{-1} \rightarrow k^{-1}l^{-1}q$ . Конечные состояния иона  $k^{-1}l^{-1}$  и  $k^{-1}j^{-1}$  могут отличаться на одну дырку или совпадать, отличаясь только схемой связи моментов и спинов. Вклад второго порядка в ширину линии обусловлен возбуждениями в континуум  $ql^{-1}$ :



$$(5.60)$$

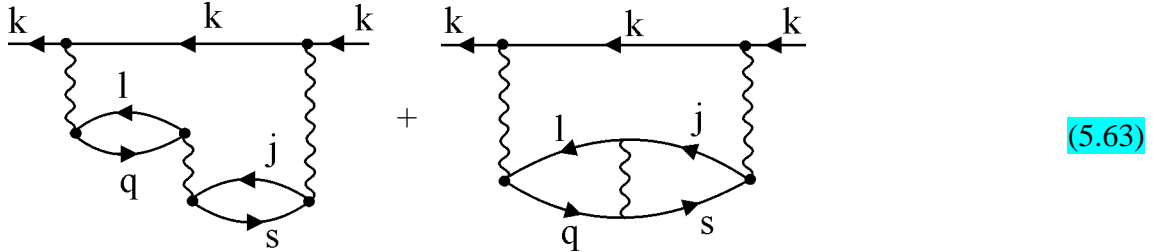
Вклад этой диаграммы в мнимую часть собственной энергии и ширину линии дается двумя следующими формулами:

$$\Gamma_0 = 2\pi f \sum_{lq} \left| \langle kl | U | kq \rangle \right|^2 \delta(-E + \varepsilon_k + \varepsilon_l - \varepsilon_q) \quad (5.61)$$

$$\text{Im } \Sigma_k^{(2)}(E) = \pi \sum_{lq} (-1)^{l+h} \left| \langle kl | U | kq \rangle \right|^2 \delta(-E + \varepsilon_k + \varepsilon_l - \varepsilon_q)$$

(5.62)

Возможны также более сложные резонансные процессы, в частности, возбуждение дискретного сателлита и его последующий распад в континуум [42-44]. Эти процессы изображаются двумя фейнмановскими диаграммами (прямой и обменной):



(5.63)

Соответствующий вклад третьего порядка в мнимую часть собственной энергии имеет вид [42-44]:

$$\text{Im } \Sigma_k^{(3)}(E) = 2\pi \frac{\langle kj|U|ks \rangle}{\Delta} \sum_{l,q} (-1)^{l+h} \langle kj|U|ks \rangle \langle jq|U|ls \rangle \delta(-E + \varepsilon_k + \varepsilon_l + \varepsilon_q) \quad (5.64)$$

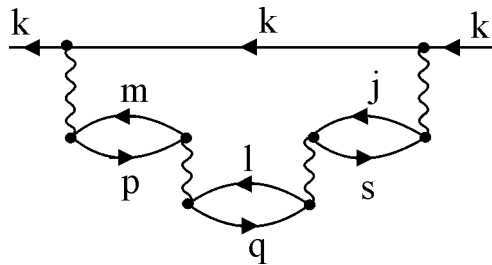
Весовые множители для внешних вершин такие же, как и для диаграмм второго порядка. Приведение моментных диаграмм, соответствующих внутренним вершинам дает следующие формулы для прямого и обменного членов:

$$f_{jlsq}^\lambda = \frac{[L_{il}L_{ij}S_{il}S_{ij}]^{1/2}}{2} \begin{Bmatrix} L & l_i & \lambda \\ l_l & l_q & L_{il} \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} L & l_i & \lambda \\ l_j & l_s & L_{ij} \end{Bmatrix} \delta(S, 1/2) \quad (5.65)$$

$$g_{jlsq}^\mu = [L_{il}L_{ij}S_{il}S_{ij}]^{1/2} \begin{Bmatrix} L_{ij} & L_{il} & \mu \\ l_l & l_j & l_i \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} L_{ij} & L_{il} & \mu \\ l_s & l_q & L \end{Bmatrix} \times \quad (5.66)$$

$$(-1)^{L+L_{ij}+L_{il}+l_i+l_l+l_q+\mu} \delta(S_{ij}, S_{il})$$

Вклады третьего порядка резонансно возрастают в окрестности дискретного сателлита из-за присутствия малой величины  $\Delta$  в знаменателе формулы (5.64). Это означает, что следует учесть также вклады четвертого порядка, изображаемые следующей диаграммой:



(5.67)

Вклад этой диаграммы в мнимую часть собственной энергии дается следующей формулой:

$$\text{Im} \Sigma_{k(js)}^{(4)}(E) = \pi \frac{|\langle kj|U|ks\rangle|^2}{\Delta^2} \sum_{l,q} (-1)^{l+h} |\langle jq|U|ls\rangle|^2 \delta(-E + \varepsilon_k + \varepsilon_l + \varepsilon_q) \quad (5.68)$$

Подставив это выражение в формулу для ширины линии (5.28) и используя приближенное выражение для спектроскопического фактора (5.57), получим уширение линии  $k$  за счет взаимодействия резонансного состояния  $j^{-1}s$  с континуумом  $l^{-1}q$ :

$$\Gamma_r = 2\pi \int |\langle jq|U|ls\rangle|^2 \delta(-E + \varepsilon_k + \varepsilon_l + \varepsilon_q) d\varepsilon_q \quad (5.69)$$

Эта формула соответствует «золотому правилу» названному именем Ферми, согласно которому, вне зависимости от природы возникновения сателлитного состояния, его уширение равно квадрату матричного элемента взаимодействия с континуумом. Очевидно, что этот член является основным в уширении сателлита, поскольку в нем отсутствует спектроскопический фактор линии. Диаграмма третьего порядка и соответствующая формула (5.64) представляют интерференционный член двух каналов уширения.

Из-за малости  $\Delta$  в знаменателе (5.68), требование плавного изменения собственной энергии не выполняется и профиль линии не может быть описан параметрами, рассчитанные в одной точке. Для этого требуется вычисление спектральной функции во всем энергетическом интервале сателлитной линии. Все три вклада в мнимую часть собственной энергии могут быть объединены одной формулой:

$$\text{Im} \Sigma_k^{(2,3,4)} = \pi \sum_l \int (-1)^{l+h} \left( U_{klkq} + \frac{U_{kjs} U_{jqls}}{\Delta} \right)^2 \delta(-E + \varepsilon_k + \varepsilon_l + \varepsilon_q) d\varepsilon_q \quad (5.70),$$

где фазовый множитель  $(-1)^{l+h}$  соответствует диаграмме второго порядка (5.60).

Из этой формулы следует, что знак суммы вкладов второго, третьего и четвертого порядков в мнимую часть собственной энергии совпадает со знаком вклада второго порядка (5.62). Рассмотренный подход содержит основные диаграммы, определяющие ширину линии вплоть до четвертого порядка. Будем называть его упрощенным четвертым порядком теории возмущений.

Рассмотрим результаты расчетов формы сателлитных линий в этом приближении. Сателлит  $1s^{-1}2s^{-1}(^3S)3s(^2S)$  в  $1s$  спектре фотоионизации Ne имеет профиль типа Фано [2, 3]. Этот сателлит асимметрично уширен взаимодействием с двумя каналами сплошного спектра  $1s^{-1}2p^{-1}(^1,^3P)sp$ . Спектральная функция сателлита  $1s^{-1}2s^{-1}(^3S)3s(^2S)$ , рассчитанная в упрощенном четвертом порядке в релаксированном приближении [45] приведена на Рис. 5.1 вместе с экспериментальными данными [3]. Подгонка теоретического спектра функцией Фано (1.50) дала параметры  $\Gamma=0.54$  эв и  $q = -2.3$ , которые находятся в хорошем

согласии с экспериментальными величинами  $\Gamma=0.57$  эВ и  $q=-2.2$  [2, 3]. Для оценки теоретической интенсивности линии рассчитывалась площадь под кривой в интервале 3 эВ, и площадь под кривой за вычетом линейного фона, которые делились на спектроскопический фактор основной линии. Полученные два значения 0,92 и 0,59 находятся в удовлетворительном согласии с экспериментальной интенсивностью сателлита относительно основной линии, равной 0.07 [3].

Сателлиты  $2s^{-1}2p^{-1}(^2S+^1P)ns(^2P)$  фотоионизации Ne уширены тремя каналами распада в сплошной спектр  $2p^{-2}(^1S, ^1D, ^3P)\epsilon p(^2P)$  и имеют как сильно асимметричную форму, так и почти симметричную. На Рис. 5.2 показана теоретическая спектральная функция сателлита  $2s^{-1}2p^{-1}(^3P)3s(^2P)$  (линия 60) уширенная гауссианом с полушириной 0.17 эВ, что соответствует экспериментальному уширению [6]. На Рис. приведен также результат подгонки экспериментального спектра функцией Фано (1.50). Полученные подгонкой теоретические параметры  $q=-1.8$  и  $\Gamma=0.37$  эВ находятся в хорошем согласии с экспериментальными величинами  $q=-2.7$  [6] и  $\Gamma=0.42$  эВ [5].

Теоретическая спектральная функция сателлита  $2s^{-1}2p^{-1}(^1P)3s(^2P)$  (линия 67 [6]), приведенная на Рис. 5.3 имеет сложную форму, состоящую из двух пиков. Экспериментально наблюдается один почти симметричный пик. На Рис. 5.4 приведена полная спектральная функция всего сателлитного спектра  $2^{-1}s2p^{-1}(^2S+^1P)ns(^2P)$  фотоионизации Ne, уширенная гауссианом полушириной 0,17 эВ. Как видно из этого рисунка теоретическая спектральная функции воспроизводит как асимметричную форму линии 60, так и почти симметричную линию 67 [6].

Еще один канал распада сателлитов назван валентными мультиплетными Оже-переходами [29]. В этом случае дырочные состояния в начальном и конечном состояниях совпадают, но меняется схема связи их орбитальных и спиновых моментов. Матричные элементы таких переходов рассчитаны в работах [30, 31, 46].

Две серии сателлитов ионизации 2s-оболочки  $2s^{-1}2p^{-1}(^1P)np(^2S)$  (синглетная серия) и  $2s^{-1}2p^{-1}(^3P)np(^2S)$  (триплетная серия), интенсивности которых были рассчитаны в Разделе 5.3, асимметрично уширены несколькими каналами распадов. Обе серии сателлитов распадаются в сплошной спектр конфигураций  $2p^{-2}(^1S)\epsilon s(^2S)$  и  $2p^{-2}(^1D)\epsilon d(^2S)$ . Кроме того, все синглетные сателлиты распадаются в континуум триплетного канала. Теоретическая спектральная функция, уширенная гауссианом полуширины 0.17 eV, что соответствует экспериментальному приборному уширению [6] приведена на Рис. 5.5. Расчеты воспроизводят ширину и форму наиболее интенсивных сателлитов  $2s^{-1}2p^{-1}(^1P)3p(^2S)$  (линия 68 [5]) и  $2s^{-1}2p^{-1}(^3P)3p(^2S)$  (линия 62 [6]) и их относительные высоты. Ширины триплетного и синглетного сателлитов 0.4 эВ и 0.17 эВ, оцененные по теоретическому графику, находятся в согласии с экспериментальными [47] величинами 0.53 эВ and 0.12 эВ, соответственно.

Аналогичные сателлиты возникают при фотоионизации валентной оболочки Ar [6], форма линий которых была рассчитана методом спектральных функции в упрощенном четвертом порядке теории возмущений. На Рис. 5.6 приведена теоретическая спектральная функция сателлита  $3s^{-1}3p^{-1}(^3P)4s(^2P)$  (линия 68). Этот сателлит уширен и имеет асимметричный подъем в сторону больших энергий связи из-за распада в состояния  $3p^{-2}(^1S, ^1D$  и  $^3P)\epsilon p$  [5]. Его форма хорошо передается теоретическим расчетом. Он имеет сложную форму, так как находится на пороге континуума  $3p^{-2}(^1S)\epsilon p$ . Результаты расчета формы синглетного сателлита  $3s^{-1}3p^{-1}(^1P)4s(^2P)$  [45] напоминают результаты для его аналога в Ne. Он состоит из двух пиков с провалом посередине (см. Рис. 5.7). Большой пик

со стороны больших энергий связи соответствует экспериментальной линии 71 с энергией связи 50.4 эв а меньшему пику со стороны меньших энергий связи соответствует линия 70 с энергией связи 50.0 эв.

Таким образом, асимметричное уширение фотоэлектронных сателлитов возбуждения в результате встряски является следствием многоэлектронной природы этих состояний и наблюдается для большинства сателлитов.

## 5.6 Эффекты межсателлитного взаимодействия

В  $4p$ - фотоэлектронных спектрах лантанидов и некоторых атомов с меньшим атомным номером вместо спин-дублета  $4p_{1/2}$  и  $4p_{3/2}$  вследствие переходов Костера-Кронига в состояния  $4d^24f(\mathcal{E})$  появляется сложная структура, сильно меняющаяся при изменении атомного номера [13-16, 48-50]. Аналогичные эффекты наблюдаются и в  $5p$ - спектрах соединений актинидов [51]. Это явление, называемое иногда динамической дипольной релаксацией, исследовалось теоретически методами МТВ [14,15,49,50] и взаимодействия конфигураций [16, 50, 51].

МТВ применима, когда взаимодействие между уровнями относительно мало, а расстояние между ними велико. В этом случае сдвиги уровней много меньше расстояния между ними. В рассматриваемом ряду это условие выполняется только для Хе, где наиболее сильным является взаимодействие  $4p_{1/2}$  - вакансии с состояниями континуума  $4d^2\mathcal{E}$ , приводящее к почти полному исчезновению  $4p_{1/2}$  - линии в спектре, в то время как форма линии  $4p_{3/2}$  почти не меняется [13,14]. Поэтому для Хе расчет проводился методом спектральных функций во втором порядке теории возмущений. На Рис. 5.8, где приведены теоретический и экспериментальный [48]  $4p$ -фотоэлектронные спектры Хе, показаны также теоретические энергии связи  $4p_{1/2}$ ,  $4p_{3/2}$  и  $4d^2$ , рассчитанные методом самосогласованного поля как разности полных энергий. Из этого рисунка видно, что дипольная релаксация приводит к существенному (на 13 эВ и 11 эВ соответственно) уменьшению энергий связи  $4p_{1/2}$  и  $4p_{3/2}$ . В следующих за Хе атомах Cs, Ва и La взаимодействия между  $4p$ - вакансией и состояниями  $4d^2(^3F, ^1D, ^1G)4f(^1P)$  очень велико (около половины атомной единицы), а взаимодействие с континуумом становится малым.

Для расчета спектров этих атомов применялся метод взаимодействующих конфигураций. Для каждого из начальных состояний  $4p_{1/2}$  и  $4p_{3/2}$  решалось секулярное уравнение в базе из четырех состояний  $4p^{-1}$  и  $4d^2(^3F, ^1D, ^1G)4f(^1P)$ . Интенсивность линии принималась равной квадрату коэффициента при состоянии  $4p^{-1}$  в собственном векторе. Лоренцево уширение рассчитывалось по «золотому правилу» Ферми, т.е. как квадрат матричного элемента взаимодействия с континуумом. Для учета спин-орбитального расщепления использовались теоретические релятивистские энергии связи. Спектры  $4p_{1/2}$  и  $4p_{3/2}$  рассчитывались отдельно, уширялись гауссианами и складывались со статистическими весами.

Теоретические спектры Cs, Ва и La были сдвинуты до совпадения наиболее интенсивных линий в теоретическом и экспериментальном спектрах. Эти сдвиги, величины которых около 1эв, показаны на Рис. 5.9-5.11, где приведены теоретические и экспериментальные спектры соединений исследуемых атомов. В атомах Ва, Cs и La взаимодействие между  $4p^{-1/2}$  и  $4d^2(^3F, ^1D, ^1G)4f(^2P)$  состояниями возрастает по сравнению с Хе и  $4p_{1/2}$  уровень расщепляется на несколько линий. Уровень  $4p_{1/2}$  состоит из трех линий, сдвинутых относительно линии  $4p_{3/2}$  приблизительно на величину спин-

орбитального расщепления и четвертой линии, сильно двинутой в сторону больших энергий связи. Эта сложная структура  $4p_{1/2}$  линии перекрывается со структурой  $4p_{3/2}$  линии.

Отметим, что наши предварительные расчеты методом МТВ для Ba, Cs и La без учета взаимодействия между сателлитами давали только два состояния для каждой из спин-орбитальных компонент: основную линию  $4p^{-1}$  и все три сателлита, слившиеся в один с существенно завышенным сдвигом в сторону больших энергий связи. Таким образом, при наличии интенсивных, взаимодействующих между собой сателлитов лучшие результаты дает метод взаимодействующих конфигураций.

## 5.7. Радиационный распад

Когда электрон удаляется из атомной оболочки, исключая самую внешнюю, возможны два типа распада вакансии: радиационный распад и Оже-распад. В случае радиационного распада заполнение вакансии электроном внешней оболочки сопровождается излучением фотона с энергией  $\omega$ . Вероятность радиационного перехода из заполненной оболочки  $l_f^N$  в состояние вакансии  $k^{-1}$  дается следующим выражением [AM]:

$$W_{k \rightarrow f} = \frac{4\omega}{3\tilde{n}^3[l_k]} \left\langle l_k \left\| d^{V,R}(\omega) \right\| l_f \right\rangle^2, \quad (5.71)$$

где дипольные матричные элементы  $d^{V,R}(\omega)$  определены формулами (1.59a), (1.59b).

В атомных единицах вероятность радиационного перехода совпадает с полушириной линии (см., к примеру [11]). В наимизшем порядке теории возмущений, т.е. если пренебречь релаксацией вакансии, полная ширина линии представляется как сумма двух ширин радиационной ширины и Оже- ширины:

$$\Gamma_k = \sum_{ij} \Gamma_{k \rightarrow ij}^{Aug} + \sum_f \Gamma_{k \rightarrow f}^{rad} \quad (5.72)$$

В первом слагаемом суммирование происходит по всем энергетически возможным двухдырочным состояниям  $i^{-1}j^{-1}$ , а во втором – по всем внешним оболочкам. Если пренебречь вкладами недипольных переходов в ширину линии, то вторая сумма ограничивается внешними оболочками с  $l_f = l_k \pm 1$ .

Скорости радиационного распада некоторых атомов приведены в Таблице 5.7.

При расчете параметров линии методом спектральных функций, радиационный распад может быть учтен подобно Оже-распаду в собственно - энергетической части функции Грина [49]. Вклад в собственно- энергетическую часть функции Грина радиационного заполнения вакансии  $k^{-1}$  электроном из оболочки  $l_f^N$  в дается следующей диаграммой:





Если оболочка  $l_f^N$  первоначально заполнена, то форма моментной диаграммы совпадает с формой диаграммы Фейнмана (5.73), где вместо квантовых чисел дырок находятся их моменты, а вместо  $\omega$  находится 1. Весовой множитель этой диаграммы равен  $1/[l_k]$ . Сравнивая этот результат с формулой (5.72) получаем, что при расчете ширины линий более сложных конфигураций графическими методами надо в каждой вершине включающей дипольный оператор добавить весовой множитель:

$$w_r = 2\sqrt{\frac{\omega}{3\tilde{n}^3}} \langle l_k \| d^{V,R}(\omega) \| l_f \rangle \quad (5.74)$$

Рассмотрим переход из состояния  $l_k^{-1}l_f^N(LS)(L'S')$  с вакансией в заполненной внутренней оболочке, в конечное состояние  $l_f^{N-1}(L_1S_1)$ . Применение графических методов дает следующую формулу для вклада радиационного перехода в ширину уровня  $k^{-1}$ :

$$\Gamma_{k \rightarrow f}^{rad} = w_{rad}^2 [LS]N \left\{ \begin{matrix} L' & L_1 & 1 \\ l_f & l_k & L \end{matrix} \right\}^2 \left( G_{L_1S_1}^{LS} \right)^2 \quad (5.75)$$

Очевидно, что рассмотренная ранее монополярная релаксация вакансии, одинаковым образом влияет на уширение за счет Оже-переходов и за счет радиационных переходов (см., к примеру, [57] [МА]). Таким образом, справедлива следующая формула для радиационной ширины линии, отличающаяся фактором  $f$  от приведенной, к примеру, в [АИЧЧ]

$$\Gamma_{kf} = f \frac{4\omega}{3\tilde{n}^3[l_k]} \left| \langle l_k \| d^{V,R}(\omega) \| l_f \rangle \right|^2 \quad (5.76)$$

Вклады радиационных переходов в ширину линии существенны для внутренних оболочек тяжелых атомов. Как следует из Таблицы 5.3, спектроскопические факторы внутренних оболочек для всех элементов примерно равны 0.8.

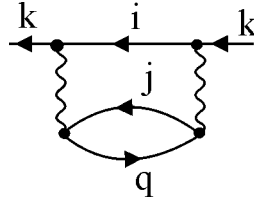
Электронные корреляции типа ПСФО учитываются заменой в (5.76) оператора  $d^{V,R}(\omega)$  из (1.59a, 1.59b) на  $D^{V,R}(\omega)$  из (1.55). Воздействие корреляций может быть весьма сильным, вплоть до обращения  $\Gamma_{kf}$  в нуль за счёт деструктивной интерференции прямого и идущего через виртуальное возбуждение других электронов каналов распада (см. Таблицу 5.8 и [1, 11, АИЧЧ]).

## 5.8. Безизлучательный или Оже-распад

Вследствие межэлектронного взаимодействия внутренняя вакансия будет заполняться электроном из внешних оболочек с одновременным выбросом одного или нескольких электронов в сплошной спектр - континуум. В Оже-процессе начальным является состояние с одной вакансией, а конечное - это дву- или трёх (и даже возможно - более) -

кратный ион с одним или несколькими электронами в континууме. Возможны также более сложные процессы, в которых начальным состоянием является сателлит фотоионизации или возбужденное состояние атома.

Рассмотрим процесс заполнения атомной вакансии  $k^{-1}$  электроном внешней оболочки  $i$  с одновременным выбросом электрона оболочки  $j$  в состояние континуума  $q$ . Такие переходы соответствуют диаграммным линиям и обозначаются буквой А [52]. Вклад такого процесса в собственную энергию выражается следующей диаграммой:



(5.77)

В отличие от (5.60), промежуточное состояние здесь содержит дырку  $i^{-1} \neq k^{-1}$ . Считается, что вершины, в которых дырки  $i$  и  $j$  обмениваются местами в одной или двух вершинах также включены в эту диаграмму. Амплитуда соответствующего Оже-процесса описывается диаграммой (5.16) - с одной вершиной:

При расчёте удобнее исходить из (5.77), поскольку проще использовать технику спектральных функций, развитую в предыдущих разделах. В одноэлектронном приближении полная Оже- ширина атомной вакансии  $k$  дается формулой (5.3). В этой формуле  $U$  обозначат межэлектронное кулоновское взаимодействие с учетом обмена дырок в конечном состоянии (см. (1.37)). В релятивистском случае межэлектронное взаимодействие записывается в более сложном виде [БЛП]:

$$U_{\omega} = \frac{1}{r_{12}} - (\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2) \frac{\exp(i\omega r_{12})}{r_{12}} + (\mathbf{a}_1 \cdot \nabla_1)(\mathbf{a}_2 \cdot \nabla_2) \frac{\exp(i\omega r_{12}) - 1}{\omega^2 r_{12}} \quad (5.78),$$

где  $r_{12}$  - межэлектронное расстояние,  $\omega = |\varepsilon_k - \varepsilon_i| / c \approx \omega' = |\varepsilon_j - \varepsilon_q| / c$  и  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$  обозначает матрицы Дирака.

Это общее выражение может быть преобразовано к виду [53], в котором взаимодействие разложена по степеням постоянной тонкой структуры  $\alpha$ :

$$V_{\omega} = \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{12}} [(\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2) + (\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{r}_1)(\mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{r}_2) / r_{12}^2] - i \frac{2}{3} \omega (\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2) + O(\mathbf{a}_1)(\mathbf{a}_2)(\omega r_{12})^2. \quad (5.79)$$

Здесь второй член представляет *брейтовское взаимодействие*, имеющее порядок  $(Z^* \alpha)^2$  по сравнению с чисто кулоновским взаимодействием. Третий член - это основная мнимая часть порядка  $(Z^* \alpha)^3$  и последний член имеет порядок  $(Z^* \alpha)^4$ ;  $Z^*$  обозначает эффективный заряд рассматриваемой электронной оболочки. Поэтому для атомов с  $Z < 40$  достаточно нерелятивистское приближение. Для атомов  $40 < Z < 70$  и для внешних оболочек более тяжелых атомов требуется учет брейтовского взаимодействия. Для  $70 < Z < 90$  необходим учет также основной мнимой части, а для  $Z > 90$  должны учитываться все взаимодействия, входящие в формулу (5.79).

Мы рассматриваем Оже-процессы в легких атомах и при расчете матричных элементов перехода учитываем только кулоновское взаимодействие. В схеме  $L$ - $S$  связи две вакансии в конечном состоянии «связываются» в полный орбитальный  $L_{ij}$  и спиновый  $S_{ij}$  моменты, а затем с Оже-электроном  $q$  - в моменты  $L$  и  $S$ . Поскольку схема связи в Оже-процессе такая же, как и при возбуждении сателлитов, для расчета весовых множителей можно использовать формулы (5.23) и (5.24).

Перейдем к расчету весовых множителей для Оже-процесса в атомах с незаполненными оболочками. Рассмотрим случай ионизации заполненной оболочки  $l_k^{4l_k+2}$  в присутствии незаполненной  $l_j^{N_j}(L_j S_j)$ . Для каждого из термов  $L_j S_j$  незаполненной оболочки при ионизации возникает набор термов  $LS$  - начальных состояний для Оже-процесса. Их обозначим как  $l_i^{N_i}(\underline{L}_i \underline{S}_i) l_j^{N_j}(\underline{L}_j \underline{S}_j)(L_{ij} S_{ij}) l_q(LS)$ . Термы конфигурации  $N_j-1$  электронов будем подчеркивать одной чертой, а термы конфигурации  $N_j-2$  электронов - двумя чертами. В зависимости от того, как конечные дырки распределены между первоначально заполненными оболочками и незаполненной оболочкой возможны три случая. Моментная диаграмма для случая, когда в конечном состоянии две дырки, дает следующий весовой множитель:

$$f_{kiiq}^\lambda = 2^{1/2} [L_{ij} S_{ij} \underline{L}_i \underline{S}_i]^{1/2} (-1)^{L_j + L_{ij} + S_i + S_j + S_{ij}} \times \begin{Bmatrix} S & S_j & 1/2 \\ \underline{S}_i & 1/2 & S_{ij} \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} \underline{L}_i & l_k & l_q \\ \lambda & l_i & l_j \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} L & l_k & L_j \\ \underline{L}_i & L_{ij} & l_q \end{Bmatrix} \quad (5.80)$$

Если одна дырка конечного состояния находится в заполненной оболочке, а другая в незаполненной, то полное взаимодействие состоит из двух частей, прямой и обменной, весовые множители для которых даются следующими двумя формулами:

$$f_{kijq}^\lambda = N_j^{1/2} G_{\underline{L}_j \underline{S}_j}^{L_j S_j} [L_{ij} S_{ij} L_j S_j]^{1/2} (-1)^{S + S_j + 1} \begin{Bmatrix} S & S_j & 1/2 \\ \underline{S}_j & S_{ij} & 1/2 \end{Bmatrix} \times \sum_r [r] \begin{Bmatrix} \lambda & L_{ij} & r \\ \underline{L}_j & l_k & l_i \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} L & l_j & r \\ \underline{L}_j & l_k & L_j \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} L & l_j & r \\ \lambda & L_{ij} & l_q \end{Bmatrix} \quad (5.81)$$

$$g_{kijq}^\mu = N_j^{1/2} G_{\underline{L}_j \underline{S}_j}^{L_j S_j} [L_{ij} S_{ij} L_j S_j]^{1/2} [S]^{-1} (-1)^{L + L_j + \underline{L}_j + l_k + l_q + \mu} \times \begin{Bmatrix} L & \underline{L}_j & \mu \\ l_i & l_q & L_{ij} \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} L & \underline{L}_j & \mu \\ l_j & l_k & L_j \end{Bmatrix} \delta(S, \underline{S}_j) \quad (5.82)$$

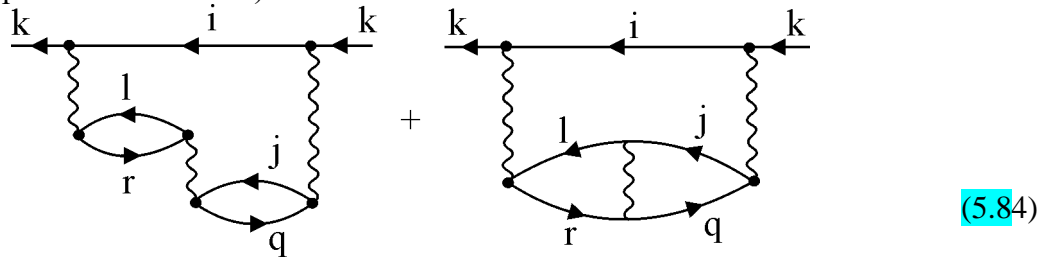
Если две дырки конечного состояния находятся в первоначально незаполненной оболочке, то остается только прямой член, формула для которого имеет вид:

$$f_{kijq}^{\lambda} = (N_j(N_j - 1))^{1/2} \sum_{L_j \underline{S}_j} G_{L_j \underline{S}_j}^{L_j S_j} G_{L_j \underline{S}_j}^{L_j S_j} [L_j \underline{L}_j S_j \underline{S}_j^{-1}]^{1/2} \times$$

$$(-1)^{L+L_j+\underline{L}_j+\underline{L}_j+l_j+l_q} \begin{Bmatrix} L & \underline{L}_j & \lambda \\ l_j & l_k & L_j \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} L & \underline{L}_j & \lambda \\ l_j & l_q & \underline{L}_j \end{Bmatrix} \delta(S, \underline{S}_j) \quad (5.83)$$

На примере переходов  $KLL$  в Ne рассмотрим основные электронные корреляции, влияющие на интенсивности Оже-спектров. В работе [54] было показано, что Взаимодействие конфигураций  $2s^{-2}(^1S)$  и  $2p^{-2}(^1S)$  приводит к существенному перераспределению интенсивностей переходов, уменьшая интенсивность первого. Расчеты методом МТВ [55], по теории рассеяния [56] и многоконфигурационным методом Дирака–Фока [29] показали, что взаимодействия, включающие электроны в континууме также существенно влияют на относительные интенсивности линий в Оже-спектрах. Полные таблицы Оже-переходов в одноэлектронном приближении для атомов  $6 < Z < 92$  рассчитаны в работе [57].

Взаимодействие между каналами Оже-распада изображается двумя следующими диаграммами (прямой и обменной):

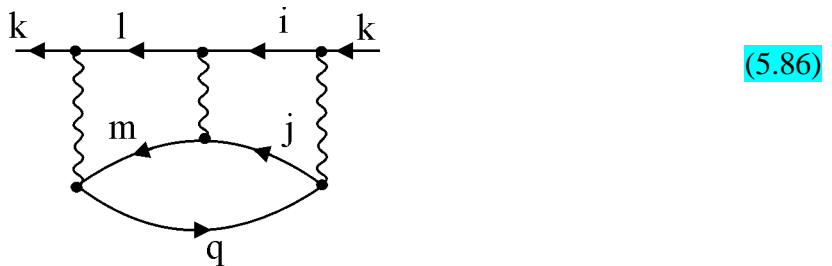


Вклад этих процессов в собственную энергию записывается как:

$$Im \Sigma_k(E) = 2\pi \sum_{i,j,l < F} (-1)^{l+h} \int \langle kj | U | iq \rangle \delta(E - \varepsilon_i - \varepsilon_j + \varepsilon_q) d\varepsilon_q \int \frac{\langle kl | U | iq \rangle \langle lr | U | jq \rangle d\varepsilon_r}{E - \varepsilon_i - \varepsilon_l + \varepsilon_r} \quad (5.85)$$

где второй интеграл берётся в смысле главного значения.

Если конфигурации конечного состояния отличаются двумя дырками, то надо также учесть взаимодействие конфигураций ионных остовов, изображаемое следующей диаграммой:

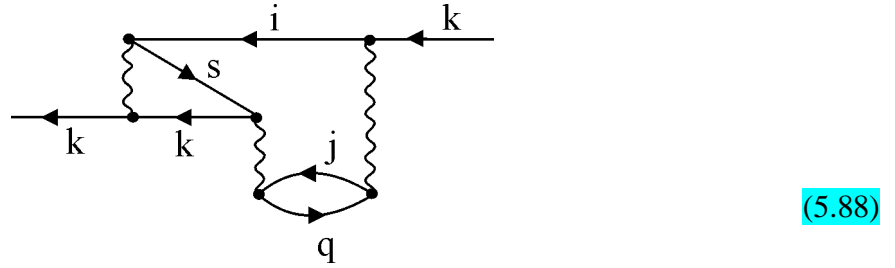


Это взаимодействие отлично от нуля, если  $L_{lm}=L_{ij}$  и  $S_{lm}=S_{ij}$ . Формула для вклада этой диаграммы в мнимую часть собственной энергии записывается как:

$$Im \Sigma_k(E) = 2\pi \sum_{i,j,l,m < F} (-1)^{l+h} \int \langle kj|U|i q \rangle \delta(E - \varepsilon_i - \varepsilon_j + \varepsilon_q) d\varepsilon_q \frac{\langle km|U|l q \rangle \langle lm|U|ij \rangle}{E - \varepsilon_i - \varepsilon_m + \varepsilon_q} \quad (5.87)$$

В матричный элемент Оже-процесса входит волновая функция электрона  $q$  в сплошном спектре. Её можно рассчитать либо в поле двух «замороженных» дырок  $i$  и  $j$  в конечном состоянии, либо сначала решить уравнения ХФ для атома с двумя дырками  $i$  и  $j$  и уже в этом поле рассчитать волновую функцию  $q$ . Возможен также и промежуточный вариант, в котором самосогласованно рассчитывается атом с исходной вакансией  $k$ , а волновая функция  $q$  рассчитывается с использованием этих радиальных частей, но с реальными числами заполнения, т.е. дырками  $i$  и  $j$ .

Приближение начальной релаксированной вакансии предполагает, что этот процесс идёт быстрее Оже-распада и вылетающий электрон чувствует изменённое релаксацией поле. Её также можно описать в рамках приближения замороженного остова, если учесть диаграммы взаимодействия между процессами возбуждения сателлитов и Оже, к примеру, следующую:

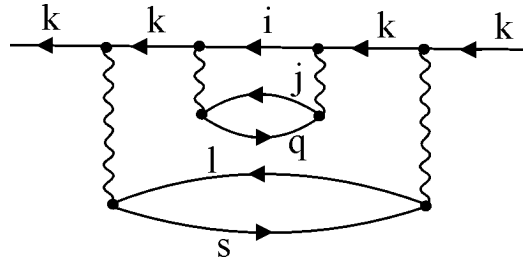


Вклад этой диаграммы в собственную энергию выражается следующей формулой:

$$Im \Sigma_a(E) = 2\pi (-1)^{l+h} \int \langle kj|U|i q \rangle \delta(E - \varepsilon_i - \varepsilon_j + \varepsilon_q) d\varepsilon_q \left( \sum_s + \int_{\varepsilon_s} d\varepsilon_s \right) \frac{\langle kl|U|i q \rangle \langle ki|U|ks \rangle U_{ki,ks}}{E - \varepsilon_k - \varepsilon_i + \varepsilon_s} \quad (5.89)$$

Вклад этой диаграммы не мал, поскольку в матричном элементе возбуждения сателлита  $i^{-1}s$  квадрат волновой функции исходной вакансии  $k$  интегрируется по одной координате.

Если образование исходной вакансии в Оже-процессе сопровождается возбуждением сателлита, то Оже-процесс без участия возбужденного состояния приводит к появлению  $S_a$  сателлитов [52], имеющих конечное состояние, отличающееся от конечного состояния основной линии на частично-дырочную пару  $l^{-1}s$ . Вклад этого процесса в собственную энергию изображается следующей диаграммой:



(5.90)

и дается следующей формулой:

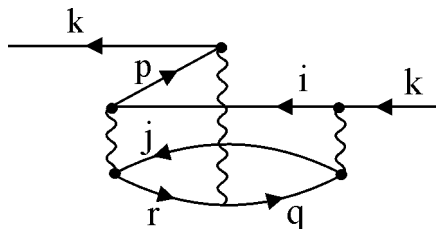
$$Im \Sigma_b(E) = 2\pi(-1)^{l+h} \int \left| \langle kj|U|i q \rangle \right|^2 \delta(E - \varepsilon_i - \varepsilon_j - \varepsilon_l + \varepsilon_s + \varepsilon_q) d\varepsilon_q \left( \sum_s + \int_{\varepsilon_s} d\varepsilon_s \right) \frac{\left| \langle kl|U|ks \rangle \right|^2}{(E - \varepsilon_k - \varepsilon_l + \varepsilon_s)^2}$$

(5.91)

Возможны два пути достижения конечного состояния  $i^{-1}j^{-1}l^{-1}sq$ : резонансный и нерезонансный. При резонансном пути состояние фотоэлектронного сателлита распадается в Оже-сателлит  $S_\alpha$  [52]. В фотоэлектронном спектре это состояние соответствует сателлиту с большей энергией связи, чем основная линия. При этом энергия, необходимая для того, чтобы конечное состояние было возбужденным, берется от фотоэлектрона и частично от Оже-электрона.

Возможен также и нерезонансный путь, соответствующий энергии связи основной линии в фотоэлектронном спектре [58]. Этот путь проходит через виртуальные сателлитные состояния, и закон сохранения энергии выполняется только в конечном состоянии. При этом дополнительная энергия, необходимая для того, чтобы получить возбужденное конечное состояние  $i^{-1}j^{-1}l^{-1}s$  целиком берется у Оже-электрона. Такие сателлиты Оже-процесса будем называть сателлитами основной (фотоэлектронной) линии. Его кинетическая энергия равна разности между кинетической энергией соответствующего сателлита  $S_\alpha$  и энергией возбуждения фотоэлектронного сателлита встряски. Поскольку Оже - сателлиты основной линии соответствуют энергии связи основной линии, они дают вклад в её уширение.

Корреляции в основном состоянии также могут быть учтены методом МТВ при расчете Оже- процесса. Поскольку возбуждения одной частично-дырочной пары уже учтены в методе Хартри-Фока, нам надо учесть только одновременные возбуждения двух частично-дырочных пар  $i^{-1}j^{-1}pr$ . Следующая диаграмма даёт пример влияния такого возбуждения на Оже-распад:



(5.92)

Вклад этой диаграммы в собственную энергию состояния  $k^{-1}$  дается формулой:

$$Im \Sigma(E) = 2(-1)^{l+h} \int \langle kj|U|i q \rangle \delta(E - \varepsilon_i - \varepsilon_j + \varepsilon_q) \left( \sum_{p,r} + \int_{\varepsilon_p, \varepsilon_r} d\varepsilon_p d\varepsilon_r \right) \frac{\langle ij|U|pr \rangle \langle kr|U|pq \rangle}{\varepsilon_p + \varepsilon_r - \varepsilon_i - \varepsilon_j} \quad (5.93)$$

Теоретические скорости Оже-распада Ne *KLL*, полученные в различных приближениях, сравниваются с экспериментом и другими теоретическими данными в Таблице 5.9. Скорости Оже-распада рассчитаны в приближениях релаксированной исходной дырки и замороженного остова. В обоих случаях скорости Оже-распада рассчитывались как вклады в мнимую часть собственной энергии исходной вакансии с учетом взаимодействия остовных конфигураций и взаимодействия между каналами, включающими волновые функции непрерывного спектра. В приближении замороженного остова учитывались также взаимодействия между Оже-распадом и возбуждениями сателлитов встряски. В этом случае скорость Оже-распада рассчитывалась как вклад в мнимую часть собственной энергии умноженный на спектроскопический фактор вакансии 1s. Следует отметить, что в приближении замороженного остова, с учетом только взаимодействия между каналами, ширина линии Ne 1s составляет всего  $4.84 \cdot 10^{-3}$  ат.ед.

Учет взаимодействия между возбуждениями сателлитов и Оже-распадом приводит к фактически удвоению теоретической ширины Ne 1s линии. Для корректного сопоставления с другими данными в приближении замороженного остова за единицу принималась интенсивность пяти диаграммных линий. Поэтому в этом приближении ширина линии Ne 1s с учетом сателлитов основной линии составляет больше единицы. Полная ширина Ne 1s- уровня, рассчитанная в потенциале релаксированного конечного состояния хорошо согласуется с экспериментом. Учет взаимодействия между каналами приводит к перераспределению интенсивностей, не изменяя существенно полной ширины Ne 1s- уровня.

Теоретические интенсивности сателлитов основной линии для Ne, рассчитанные в приближении начального релаксированного состояния приведены в Таблице 5.10. В этом же приближении рассчитывались скорости *KLL* Оже-распада атомов C, N, O и F, приведенные в Таблицах 5.11-5.14. Расчеты для атомов с открытыми оболочками показали тенденции, аналогичные тем, что были установлены для Ne: взаимодействие между остовными конфигурациями  $2s^{-2}$  и  $2p^{-2}$  приводит к передаче интенсивности от перехода  $2s^{-2}\varepsilon s$  к переходу  $2p^{-2}\varepsilon s$ . Взаимодействие между каналами с участием состояний непрерывного спектра также существенно перераспределяет интенсивности.

Из данных приведенных в Таблице 5.15, где теоретические скорости Оже-распада [58, 59,60] для атома O сравниваются с экспериментом [61], следует, в частности, что корреляции в основном состоянии уменьшают полную ширину линии, но мало влияют на относительные интенсивности.

Скорости Оже-распада Ar *LMM*, рассчитанные в приближении релаксированного начального состояния, сравниваются с экспериментом и результатами других авторов в Таблице 5.16.

В **Таблице 5.17** приведены скорости Оже-распада  $S$   $LMM$ . В этом случае начальное состояние Оже-процесса характеризуется термом конфигурации  $3p^4$  и полными орбитальным и спиновым моментами иона.

## 5.9. Форма низкоэнергетического Оже-спектра

Метод спектральных функций позволяет рассчитать также форму линий Оже-спектров. Представим мнимую часть собственной энергии в виде суммы вкладов отдельных каналов:

$$Im \Sigma_k(E) = \sum_{ilq} \Omega_{kijq}(E) \delta(E - \varepsilon_i - \varepsilon_l + \varepsilon_q), \quad (5.94)$$

где  $\Omega_{kijq}(E)$  – вклад перехода  $k^{-1} \rightarrow i^{-1}l^{-1}q$ .

Тогда спектральная функция может быть записана в виде функции нескольких переменных  $E$  и  $\varepsilon_q$ :

$$A_k(E, \varepsilon_q) = \frac{\sum_{ilq} \Omega_{kijq}(E) \delta(E - \varepsilon_i - \varepsilon_l + \varepsilon_q)}{[E - \varepsilon_k - Re \Sigma_k(E)]^2 + [Im \Sigma_k(E)]^2} \quad (5.95)$$

Интеграл по энергиям состояний непрерывного спектра  $\varepsilon_q$  дает спектральную функцию исходной вакансии в шкале энергий связи фотоэлектронного спектра  $E$ . В шкале кинетических энергий Оже-электронов эта же формула определяет спектральную плотность фотоэлектронной линии, передаваемую Оже-электрону. Если выполняется условие медленного изменения собственной энергии, то все линии имеют лоренцеву или квази-лоренцеву форму и их интенсивности пропорциональны парциальным ширинам  $\Omega_{kijq}(E)$ .

В случае распада фотоэлектронных сателлитов встряски  $i^{-1}j^{-1}s$  в состоянии непрерывного спектра  $i^{-1}l^{-1}q$ , условие медленного изменения собственной энергии не выполняется, и распределение спектральной плотности фотоэлектронной линии между Оже-линиями малой энергии [62] становится более сложным [43,44,63]. В этом случае распределение интенсивности фотоэлектронной линии между каналами распада не постоянно, а зависят от энергии  $E$ :

$$\Omega_{klkq}(E) = \pi \left| \langle kl|U|kq \rangle + \frac{\langle kj|U|ks \rangle \langle jq|U|lr \rangle}{E - \varepsilon_k - \varepsilon_j + \varepsilon_s} \right|^2. \quad (5.96)$$

Вблизи энергии резонанса  $\Omega_{klkq}(E)$  - очень резкая функция  $E$ . Вид этой функции зависит от знака интерференции между двумя путями: резонансным и нерезонансным. В случае конструктивной интерференции формы Оже-линий примерно такие же, как и форма исходной сателлитной линии. В случае деструктивной интерференции спектральная плотность может иметь более сложную форму.



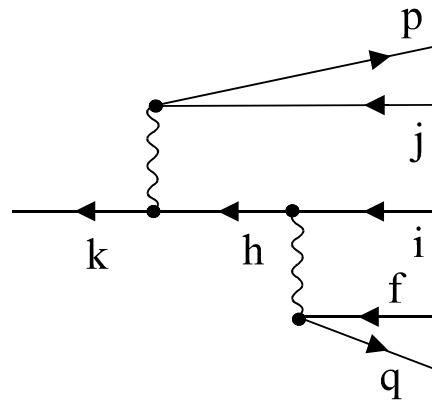
На Рис. 5.12 и 5.13 приведены результаты расчетов для спутников  $2s^{-1}2p^{-1}(^3P)3s(^2P)$  фотоионизации  $2p$  электронов Ne. Фотоэлектронные линии асимметрично уширены из-за распада в континуум  $2p^{-2}(^1S, ^3P, ^1D)\epsilon p(^2P)$ . На рисунках в шкале энергий связи фотоэлектронного спектра изображены также линии Оже-спектра. Используя пороги однократной и двукратной ионизации, нетрудно перевести эту шкалу в шкалу кинетических энергий Оже-спектров. Из Рис. 5.12 видно, что спутник  $2s^{-1}2p^{-1}(^3P)3s(^2P)$  распадается преимущественно в континуум  $2p^{-2}(^1D)\epsilon p$ , а интенсивности распада в состояние  $2p^{-2}(^1S)\epsilon p$  существенно меньше причем формы линий Оже-спектров повторяют форму фотоэлектронной линии. Интенсивность линии Оже-линии  $2p^{-2}(^3P)\epsilon p$  очень мала. Из Рис. 5.13 видно, что синглетный спутник  $2s^{-1}2p^{-1}(^1P)3s(^2P)$  распадается в основном в состояние  $2p^{-2}(^1D)\epsilon p$  и  $2p^{-2}(^3P)\epsilon p$ , причем формы этих линий в Оже-спектре различны, а интенсивность последней больше. Эти теоретические предсказания [43,44] были подтверждены экспериментально [64].

Теоретический Оже-спектр малой энергии [63], соответствующий распаду спутника  $1s^{-1}2s^{-1}(^3S)3s(^2S)$  фотоионизации Ne  $1s$  в два состояния непрерывного спектра  $1s^{-1}2p^{-1}(^1,^3P)\epsilon p$  показан на Рис.5.14. Форма обеих линий соответствует форме фотоэлектронного спутника, приведенной на Рис. 5.1. Основная часть интенсивности передается синглетному каналу Оже (с кинетической энергией 8.3 эВ), а интенсивность линии в триплетном канале (с кинетической энергией 12.6 эВ) существенно меньше.

Это предсказание было подтверждено в работе [65], где было экспериментально установлено, что интенсивность Оже-линии при кинетической энергии 8 эВ существенно больше интенсивности линии с кинетической энергией 12.6 эВ.

## 5.10 Двухэлектронный Оже-распад

Переход из состояния с одной дыркой в состояние с тремя дырками и двумя частицами изображается набором диаграмм, простейший пример которой выглядит следующим образом:



(5.97)

Для краткости диаграммы, соответствующие обмену дырок опущены. Подразумевается сумма по промежуточным состояниям  $h$ . С экспериментальной точки зрения представляют интерес две величины: вклад этого процесса в ширину исходной  $k$ - вакансии и вероятность образования конечного состояния. Последняя величина зависит от распределения энергий между электронами  $p$  и  $q$ .

Возможен также каскадный процесс, в котором вся энергия, выделяющаяся при переходе остова из состояния  $k^{-1}$  в состояние  $j^{-1}h^{-1}$ , передается электрону  $p$ . Вклад такого процесса в ширину исходной вакансии дается следующей формулой:

$$\Gamma_k = 2\pi \int \left| \langle kj|U|hp \rangle \right|^2 \delta(\varepsilon_k - \varepsilon_h - \varepsilon_j + \varepsilon_p) d\varepsilon_k \quad (5.98)$$

Вероятность возникновения конечного состояния при таком процессе записывается как:

$$\Gamma_{k,ijfpq} = 4\pi^2 \int \left| \langle kj|U|hp \rangle \right|^2 \delta(\varepsilon_k - \varepsilon_h - \varepsilon_j + \varepsilon_p) d\varepsilon_p \int \frac{1}{\Gamma_h} \left| \langle hf|U|i q \rangle \right|^2 \delta(\varepsilon_h - \varepsilon_i - \varepsilon_f + \varepsilon_q) d\varepsilon_q, \quad (5.99)$$

где  $\Gamma_h$  – ширина промежуточной вакансии  $h^{-1}$ . В результате каскадного процесса возникают две Оже-линии, энергии которых соответствуют закону сохранения энергии на обоих шагах распада. Вновь образованные дырки могут в свою очередь распадаться далее, если их энергия достаточна, образуя так называемое «дерево распада». Такой процесс, если начинается с вакансии во внутренней оболочке, приводит к высоко заряженному иону. Этот сложный процесс рассматривался со значительными упрощениями в [66].

Возможен также и процесс одновременного распада состояния с одной дыркой в состояние с тремя дырками и двумя частицами, при котором закон сохранения энергии выполняется только для начального и конечного состояний. В результате такого процесса высвобождающаяся энергия распределяется между двумя вылетающими электронами непрерывно [67]. Вклад этого процесса в ширину исходной вакансии равен вероятности возникновения конечного состояния вне зависимости от распределения энергии между частицами  $p$  и  $q$ :

$$\Delta\Gamma_{k,ijfpq} = 2\pi \left( \sum_p + \int_{\varepsilon_p} d\varepsilon_p \right) \frac{\left| \langle kj|U|hp \rangle \right|^2 \left| \langle hf|U|i q \rangle \right|^2 \delta(\varepsilon_k - \varepsilon_i - \varepsilon_j - \varepsilon_f + \varepsilon_p + \varepsilon_q)}{(\varepsilon_k - \varepsilon_h - \varepsilon_j + \varepsilon_p)^2} \quad (5.100)$$

Подынтегральное выражение в этой формуле (без  $\delta$  – функции) равно вероятности распада в единичный интервал кинетической энергии электрона  $p$ .

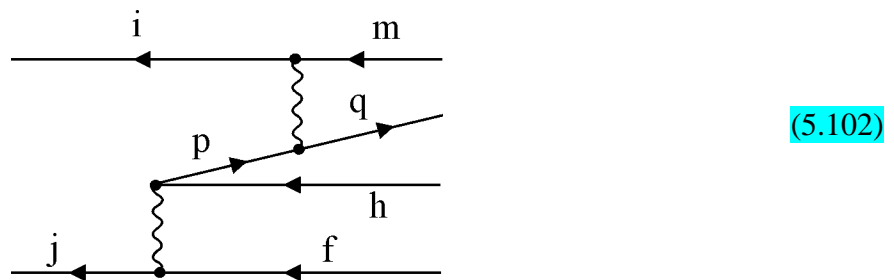
Возможен также переход из исходного двухдырочного состояния  $i^{-1}j^{-1}$  в другое состояние  $m^{-1}f^{-1}$  с одновременным удалением электрона из оболочки  $h$  в состояние континуума  $q$  [67, 68]. В этом случае энергия, высвобождающаяся при одновременном заполнении дырок  $i^{-1}$  и  $j^{-1}$  электронами  $m$  и  $f$  передается атомному электрону  $h$ , переходящему в континуум  $q$ . Вероятность такого перехода в единицу времени дается следующей формулой:

$$\Gamma_{ijq,mfh} = 2\pi \left| M_{ijq,mfh} \right|^2 \quad (5.101)$$

Здесь  $M_{ijq,mfh}$  – матричный элемент взаимодействия между трехэлектронными состояниями. Многочастичная теория возмущений обычно применима к таким процессам, поскольку атомные электронные оболочки достаточно хорошо разделены по энергии и кулоновское взаимодействие относительно слабое. Следует отметить, что наинизшие диаграммы для

амплитуды двойного Оже-распада двухдырочного состояния появляются только во втором порядке теории возмущений, в то время как диаграммы распада каждой из дырок по схеме простого Оже-распада - диаграммы первого порядка. Поэтому в общем случае вклад двойного Оже-распада в полную вероятность распада двухдырочного состояния невелик. Однако двойной Оже-распад становится единственным каналом распада двухдырочного состояния, если энергии высвобождаемой при переходе  $i^{-1} \rightarrow m^{-1}$  недостаточно для удаления электрона из оболочки  $h$ , в то время как энергии высвобождаемой при двухэлектронном переходе  $i^{-1} j^{-1} \rightarrow m^{-1} f^{-1}$  достаточно для этого.

Одноэлектронный Оже-распад двухдырочного состояния [70, 71], изображенный на следующей диаграмме, состоит из перехода дырки  $j^{-1}$  в состояние «две дырки - одна частица»  $h^{-1} f^1 p$ , т.е. виртуального Оже-процесса и последующего перехода состояния  $i^{-1} p$  в  $m^{-1} q$ :



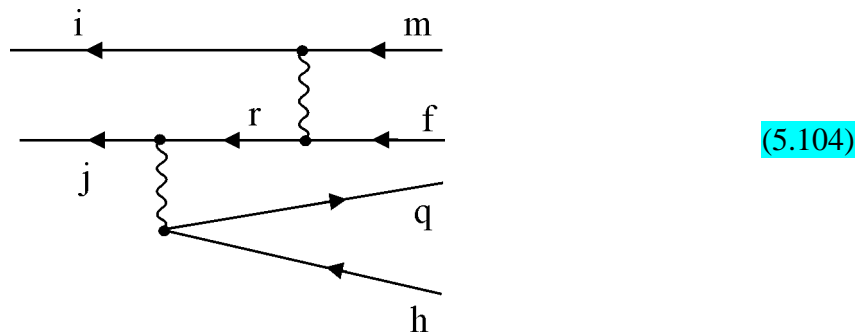
(5.102)

Амплитуда этого процесса имеет вид:

$$M_{ij,mfhq}^{(1)}(E) = \left( \sum_p + \int_{\varepsilon_p} d\varepsilon_p \right) \frac{\langle jp|U|fh\rangle \langle ip|U|mq\rangle}{E - \varepsilon_f - \varepsilon_h + \varepsilon_p} \delta(E - \varepsilon_f - \varepsilon_h - \varepsilon_m + \varepsilon_q) \quad (5.103)$$

где суммирование и интегрирование идет по дискретным и непрерывным состояниям  $p$ .

Процесс, изображенный на следующей диаграмме аналогичен предыдущему, но второе взаимодействие происходит между двухдырочными состояниями без участия континуума:



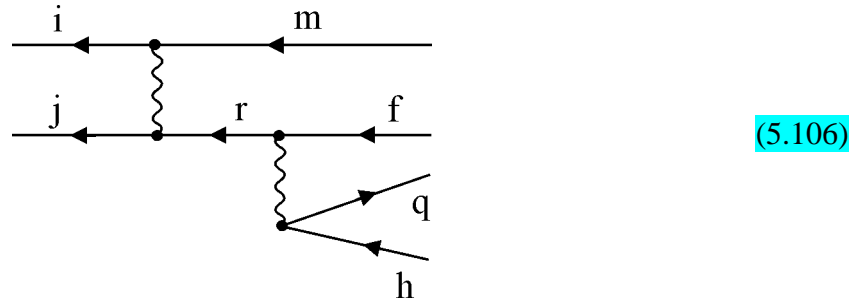
(5.104)

Формула для амплитуды этого процесса имеет вид:

$$M_{ij,mfhq}^{(2)}(E) = \sum_r \frac{\langle jh|U|rq\rangle \langle ip|U|mq\rangle}{E - \varepsilon_i - \varepsilon_r - \varepsilon_h + \varepsilon_q} \delta(E - \varepsilon_f - \varepsilon_h - \varepsilon_m + \varepsilon_q). \quad (5.105)$$

Суммирование должно проводиться по всем возможным дырочным состояниям, но поскольку атомные оболочки хорошо разделены по энергиям, в сумму вносят вклад небольшое число слагаемых. В частности, если  $r = j$ , эта диаграмма представляет возбуждение электрона из оболочки  $h$ , аналогичное возбуждению сателлита встряски.

Следующая диаграмма, отличающаяся от предыдущей перестановкой вершин, изображает виртуальный переход двух глубоких дырок  $i^{-1}j^{-1}$  в две дырки с меньшей энергией связи  $r^{-1}m^{-1}$ , и последующим Оже-распадом одной из них:



Вклад этой диаграммы в амплитуду Оже-процесса двухдырочного состояния записывается в виде:

$$M_{ijq,mfh}^3(E) = \sum_r \frac{\langle ij|U|mr\rangle \langle rh|U|fq\rangle}{E - \varepsilon_m - \varepsilon_r} \delta(E - \varepsilon_f - \varepsilon_h - \varepsilon_m + \varepsilon_q) \quad (5.107)$$

Кроме рассмотренных выше, следует учесть и диаграммы, отличающиеся перестановкой дырок в начальном и конечном состояниях. Полный набор таких диаграмм и формулы для расчета угловых частей приведены в [69,70, 71].

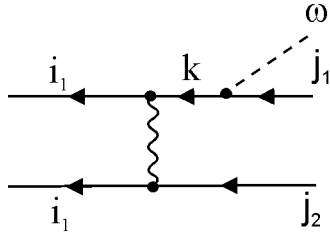
Одноэлектронный Оже - распад внутренних двухдырочных состояний приводит к линиям в спектре, с энергиями, большими чем у одиночной К-вакансии. Наряду с этим, он открывает и другие возможности. Так, если обе начальные вакансии находятся в промежуточных подоболочках, то в результате распада более глубокая может несколько «углубиться», а наружная - «всплыть» [72]. Возможна и ситуация «встречного движения», когда изначально более мелкая вакансия углубиться, а мелкая – всплывёт [73]. Двухвакантные состояния могут иметь и сателлиты [74]. Примером может служить диаграмма (5.108), в которой  $i^{-1}j^{-1} = m^{-1}f^{-1}$ .

Распады вакансий, вследствие наличия между ними взаимодействия, не обязательно должны быть либо Оже, либо радиационные. Они могут проходить с испусканием электронов и фотонов одновременно и называются радиационными полу-Оже распадами (см., к примеру, [10]).

## 5.11. Однофотонный распад двухдырочных состояний

Взаимодействие между атомными электронами приводит также к одновременному распаду двух вакансий с испусканием одного фотона.

При распаде вакансий во внутренних оболочках энергия испускаемого фотона примерно равна сумме энергий обеих вакансий и, следовательно, велика. Поэтому можно, как и в Разделе 5.10 пользоваться теорией возмущений по межэлектронному взаимодействию. Амплитуда процесса  $M_{j_1 j_2 i_1 i_2}$  представляется диаграммой



(5.108)

и еще тремя другими, где фотонная линия исходит из других дырочных линий диаграммы. Здесь энергия испускаемого фотона равна  $\omega_{j_1 j_2 i_1 i_2} = E_{j_1 j_2} - E_{i_1 i_2}$ . По промежуточным состояниям  $k$ , которое может быть как дырочным, так и электронным, в выражении для амплитуды производится суммирование (и интегрирование). Вероятность (парциальная ширина) распада находится с помощью формулы, подобной (5.71):

$$\Gamma_{j_1 j_2 i_1 i_2}^\gamma = \frac{2}{3} \frac{\omega_{j_1 j_2 i_1 i_2}^3}{c^3} |M_{j_1 j_2 i_1 i_2}|^2 \quad (5.109)$$

Полная ширина однофотонного распада двухдырочного состояния  $\gamma_{i_1 i_2}$  получается из парциальных  $\Gamma_{j_1 j_2 i_1 i_2}^\gamma$  суммированием по  $j_{1,2}$  с учётом закона сохранения энергии  $\omega_{j_1 j_2 i_1 i_2} = E_{j_1 j_2} - E_{i_1 i_2}$ .

Идеи о возможности существования такого распада высказывались еще в 30-х годах А. Зоммерфельдом, однако первые реальные вычисления были проведены лишь в 1977 г. [74]. Оказалось, что следует учесть все четыре диаграммы типа (5.108) и просуммировать по весьма широкому набору состояний  $k$ . Заметная роль большого числа состояний в сумме по  $k$  подчеркивает многоэлектронный характер процесса однофотонного распада двухвакантных состояний.

Оценки и вычисления показывают, что ширина  $\Gamma_{j_1 j_2 i_1 i_2}^\gamma$ , как правило, на шесть порядков меньше Оже-ширины каждого из уровней  $i_1$  и  $i_2$ . Отношение  $\Gamma_{j_1 j_2 i_1 i_2}^\gamma$  к удвоенной ширине радиационного распада колебалось от 0.002 до 0.47. В качестве примера приведем результаты для следующих распадов:

- Ne<sup>++</sup>: распад  $1s^{-2} \rightarrow 2s^{-1}2p^{-1}$ , его ширина  $\Gamma^\gamma = 1.3 \cdot 10^{-5} \text{ eV}$ ,
- Ar<sup>++</sup>: распад  $2s^{-2} \rightarrow 3s^{-1}2p^{-1}$ , его ширина  $\Gamma^\gamma = 4.06 \cdot 10^{-5} \text{ eV}$ ,
- Xe<sup>++</sup>: распад  $4d^{-2} \rightarrow 5s^{-1}5p^{-1}$ , его ширина  $\Gamma^\gamma = 0.43 \cdot 10^{-5} \text{ eV}$ ,

Данные опыта по распаду в Ne -  $1.4 \cdot 10^{-5}$  eV весьма близки к приведенному выше расчетному значению.

Вероятность однофотонного распада значительно возрастает, если энергия фотона относительно мала. Уменьшение  $\omega_{j_1 j_2 i_1 i_2}$  в (5.109) легко компенсируется увеличением амплитуды, в которую входят состояния с большим перекрытием волновых функций. Это может иметь место при распаде двухдырочных состояний в промежуточных оболочках. Причем одна из конечных вакансий может быть и глубже, чем начальная [70,71], т.е. имеет место или “углубление”, либо “встречное” движение вакансий. Распад двухвакантных состояний в промежуточных оболочках приводит к большому разнообразию в энергиях фотонов. В рассмотренном случае благородных газов – Ne, Ar, Kr – диапазон энергий  $\omega_{j_1 j_2 i_1 i_2}$  изменяется от 1 до 60 Ry, а радиационных ширин – от  $0.06 \cdot 10^{-7}$  eV до  $227 \cdot 10^{-7}$  eV. Результаты для Kr приведены в Таблице 5.16.

Таким образом, однофотонные распады в ионах с двумя и большим числом вакансий являются чисто корреляционными процессами, вероятность которых определяется межэлектронным взаимодействием и которые приводят к появлению значительного числа новых спектральных линий заметной интенсивности [10].

## 5.12 Угловая зависимость и спиновая поляризация Оже-электронов

Отличие в возникновении анизотропии и спин поляризации Оже-электронов и фотоэлектронов определяется различием в симметрии операторов взаимодействия. Кулоновский оператор перехода в Оже- процессе является скалярным в отличие от дипольного оператора взаимодействия электромагнитного излучения с веществом. Поэтому угловое распределение фотоэлектронов всегда асимметрично, в то время как угловая анизотропия Оже-электронов возникает только, если исходная вакансия анизотропна [75]. Если вероятность нахождения вакансии  $j_k$  в каждом из состояний с магнитным квантовым числом  $m_k$  одинакова, то вакансию будем называть сферически симметричной.

Если поток фотонов или заряженных частиц производит в мишени сферически симметричные вакансии, то сферически симметричным будет также и угловое распределение Оже-электронов. Если же распределение вакансий асимметрично, то асимметричным будет и угловое распределение Оже-электронов.

Различают два типа асимметричного распределения: *ориентацию (orientation)* и *установку (alignment)*. *Ориентацией* называют распределение, при котором заселенности состояний с противоположными по знаку магнитными квантовыми числами различны, а *установкой* – распределение, симметричное относительно знака магнитного квантового числа. Различие в заселенностях определяется модулем магнитного квантового числа вакансии. Из этого определения следует, что «ориентация» отлична от нуля, если полный момент дырки  $j_i > 0$ , а «установка» отлична от нуля - если  $j_i > 1/2$ .

Рассмотрим случай ионизации атома неполяризованным потоком фотонов. В этом случае осью квантования является направление потока фотонов, а распределение вакансий симметрично относительно плоскости, перпендикулярной к этому направлению. Поэтому «ориентация» отсутствует. Однако «установка» может быть отлична от нуля. Это отличие связано с тем, что вероятность фотоионизации зависит от абсолютной величины магнитного квантового числа. При ионизации К-оболочки возможно только одно

значение модуля магнитного квантового числа  $|m| = 1/2$  и установка отсутствует. Поэтому угловое распределение в  $K$  Оже- спектрах, возбуждаемых неполяризованным излучением, сферически симметрично. Если начальным состоянием в Оже - спектре является вакансия в  $p$ - оболочке, то «установка» отлична от нуля в  $j=3/2$  компоненте. В этом случае угловая анизотропия возникает, если спин-орбитальное расщепление больше, чем ширина линии. Если начальным состоянием в Оже-процессе будет вакансия в  $d$  - оболочке, то обе компоненты спин дублета могут иметь отличную от нуля «установку». Теоретическое описание угловой зависимости и спин-поляризации Оже-спектров дано в работах [76-82].

Для количественного описания анизотропных распределений вакансии обычно используют аппарат статистических тензоров, определяемых формулой [78]:

$$\rho_{kk} = \sum_{mm'} (-1)^{2j'-2m'} [k] \begin{pmatrix} j & k & j' \\ -m & k & m' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j & j' & k \\ m & -m' & -k \end{pmatrix} (j \| \rho_k \| j') \quad (5.110)$$

В рассматриваемом случае  $j$  совпадает с  $j'$  и равняется полному моменту вакансии после фотоионизации. Матрица плотности нормируется на сечение фотоионизации (или ионизации ионным ударом):

$$Tr(\rho) = \sigma \quad (5.111)$$

Тогда для статистического тензора нулевого порядка получаем:

$$\rho_{00}(jj) = \frac{\sigma}{[j]^{1/2}} \quad (5.112)$$

Из аксиальной симметрии рассматриваемой задачи, следует, что отличны от нуля только тензоры четного ранга, причем:

$$\rho_{kk}(j, j) = \rho_{k0}(j, j) \delta_{k0} \quad (5.113)$$

Это эквивалентно, тому, при ионизации неполяризованным излучением, может быть получена установка, но не ориентация вакансии. Степень установки определяется параметрами:

$$A_k = \rho_{k0} / \rho_{00} \quad (5.114)$$

$$k = 2, 4, \dots$$

В случае ионизации  $p$ - оболочке для компоненты  $j_k=1/2$  установка отсутствует, в то время как для  $j_k=3/2$  установка определяется формулой [78,79]:

$$A_2 = \frac{\sigma\left(\frac{3}{2}, \frac{1}{2}\right) - \sigma\left(\frac{3}{2}, \frac{3}{2}\right)}{\sigma\left(\frac{3}{2}, \frac{1}{2}\right) + \sigma\left(\frac{3}{2}, \frac{3}{2}\right)} \quad (5.115)$$

где  $\sigma(j,m)$  - сумма сечений фотоионизации для состояния иона с дыркой, имеющей полный момент  $j$  и его проекции  $+m$  и  $-m$ .

При ионизации  $d$ -оболочки обе спин-орбитальные компоненты могут иметь «установку», отличную от нуля, и угловое распределение  $L$ -спектров Оже не будет сферически симметричным. Для случая  $l_k=2, j_k=3/2$  установка также дается формулой (5.114).

В случае  $l_k=2, j_k=5/2$ , кроме  $A_2$ , имеющего вид [77]:

$$A_2 = \frac{2}{7} \frac{4\sigma\left(\frac{5}{2}, \left|\frac{1}{2}\right.\right) + \sigma\left(\frac{5}{2}, \left|\frac{3}{2}\right.\right) - 5\sigma\left(\frac{5}{2}, \left|\frac{5}{2}\right.\right)}{\sigma\left(\frac{5}{2}, \left|\frac{1}{2}\right.\right) + \sigma\left(\frac{5}{2}, \left|\frac{3}{2}\right.\right) + \sigma\left(\frac{5}{2}, \left|\frac{5}{2}\right.\right)} \quad (5.116)$$

возникает также компонента «установки» четвертого порядка

$$A_4 = \frac{3}{7} \frac{2\sigma\left(\frac{5}{2}, \left|\frac{1}{2}\right.\right) - 3\sigma\left(\frac{5}{2}, \left|\frac{3}{2}\right.\right) + \sigma\left(\frac{5}{2}, \left|\frac{5}{2}\right.\right)}{\sigma\left(\frac{5}{2}, \left|\frac{1}{2}\right.\right) + \sigma\left(\frac{5}{2}, \left|\frac{3}{2}\right.\right) + \sigma\left(\frac{5}{2}, \left|\frac{5}{2}\right.\right)} \quad (5.116)$$

Если энергия фотоэлектрона существенно превосходит энергию Оже-электронов, то можно считать, что Оже-процесс происходит после фотоионизации. Обозначим через  $J_i, J_f$  и  $j$  полные моменты однократно ионизованного атома, двукратно ионизованного атома и Оже-электрона, соответственно. Из сохранения момента количества движения и четности при Оже-процессе следует, что полное число возможных парциальных волн Оже-электронов ограничено  $2J_i+1$ , если  $J_i \leq J_f$  и ограничено  $2J_f+1$ , если  $J_i > J_f$ . Для того, чтобы сделать более понятным описание Оже-процесса в приближении сильного спин-орбитального взаимодействия, рассмотрим конкретный переход в ионе Хе  $N_4 \rightarrow O_{2,3}O_{2,3}$ :

$$Xe[4d] D_{3/2} \rightarrow Xe[5p^2]^3 P_1 + \begin{cases} \varepsilon s_{1/2}(V_1, \delta_1) \\ \varepsilon d_{3/2}(V_2, \delta_2), \\ \varepsilon d_{5/2}(V_3, \delta_3) \end{cases} \quad (5.118)$$

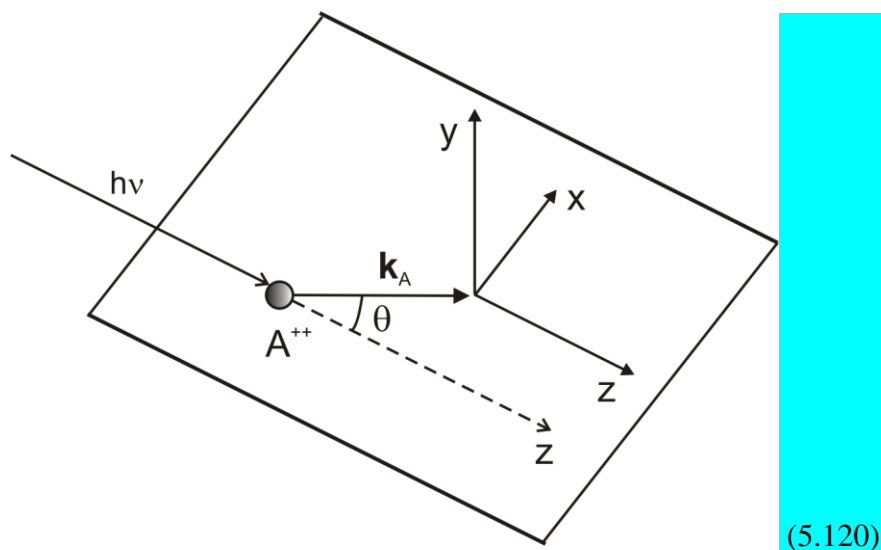
где введено обозначение  $V_i$  и  $\delta_i$  - кулоновских матричных элементов и фаз электронов в континууме для каждого из каналов, величин, определяющих скорости Оже распада и угловое распределение Оже-электронов. Если измеряются только относительные интенсивности и угловые распределения, то число независимых переменных каждого типа уменьшается на единицу и можно ввести обозначения:

$$\begin{aligned} \nu_{1,3} &= \frac{V_1}{V_3}, \quad \delta_{1,3} = \delta_1 - \delta_3 \\ \nu_{2,3} &= \frac{V_2}{V_3}, \quad \delta_{2,3} = \delta_2 - \delta_3 \end{aligned} \quad (5.119)$$

В приближении  $LS$ -связи остается только  $d$ -волна,  $\delta_{2,3}=0$  и величина  $\nu_{2,3}$  определяются только угловыми частями волновых функций.



Для рассмотрения кинематики процесса в случае неполяризованного излучения или круговой поляризации введем следующую систему координат [81]:



Плоскость проходит через направления фотона и Оже-электрона. Система координат для описания спин-поляризации выбрана так, что направление оси Z совпадает с направлением фотона, ось Y перпендикулярна плоскости.

В общем случае угловая зависимость Оже-спектров дается формулой [79]:

$$W_e(\theta) = \frac{W_e}{4\pi} \left( 1 + \sum_{k=2,4,\dots} \alpha_k A_{k0} P_k(\cos \theta) \right) \quad (5.121)$$

где  $P_k(\cos \theta)$  – полиномы Лежандра, а коэффициенты  $\alpha_k$  даются формулой [80]:

$$\alpha_k = \frac{1}{W} (-1)^{J+J_f-1/2} [J]^{1/2} \sum_{l,l',j,j'} [ll'jj'k]^{1/2} (-1)^{l'-l} \begin{pmatrix} l & l' & k \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} J & J & k \\ j & j' & J_f \end{Bmatrix} \times \begin{Bmatrix} j & j' & k \\ l' & l & \frac{1}{2} \end{Bmatrix} V_{lj} V_{l'j'}^* \quad (5.122)$$

Спиновая поляризация Оже-электрона в системе координат, связанной с его направлением движения дается тремя следующими формулами [79]:

$$P_z(\theta) = \frac{A_{10}(\beta_1 + \gamma_1 P_2(\cos \theta))}{1 + \sum_{k=2,4} A_{k0} \alpha_k P_k(\cos \theta)}, \quad (5.123)$$

$$P_y(\theta) = \frac{\sum_{k=2,4} A_{k0} \xi_k \sin 2\theta}{1 + \sum_{k=2,4} A_{k0} \alpha_k P_k(\cos \theta)}, \quad (5.124)$$

$$P_x(\theta) = \frac{\frac{3}{4} A_{10} \gamma_1 \sin 2\theta}{1 + \sum_{k=2,4} A_{k0} \alpha_k P_k(\cos \theta)}. \quad (5.125)$$

«Ориентация»  $A_{10}$  и «установка»  $A_{20}$  являются параметрами, характеризующими ион. «Ориентация» иона отлична от нуля только при использовании поляризованного излучения, в то время как отличная от нуля «установка» возможна и при использовании для фотоионизации неполяризованным излучением.

Параметры  $\alpha_k$ ,  $\beta_l$ ,  $\gamma_l$  и  $\xi_k$  называются внутренними. Параметры  $\alpha_k$  определяют угловое распределение Оже-электронов,  $\xi_k$  характеризуют динамическую спин-поляризацию, т.е. поляризацию, которая возникает вследствие интерференции между двумя парциальными волнами. Параметры  $\beta_l$  и  $\gamma_l$  характеризуют так называемую переданную спиновую поляризацию, т.е. переданную вследствие ориентации иона поляризованным излучением. Эти параметры даются следующими тремя формулами [80,81]:

$$\xi_k = \frac{1}{W} (-1)^{J+J_f-1/2} 4\sqrt{3} [J]^{1/2} \sum_{l,l',j,j'} [ll'jj'k]^{1/2} (-1)^{1,2+l'-j'} \begin{pmatrix} l & l' & k \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} J & J & k \\ j & j' & J_f \end{Bmatrix} \times \begin{Bmatrix} l & l' & k \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 1 \\ j & j' & k \end{Bmatrix} \text{Im}(V_{lj} V_{l'j'}^*) \quad (5.126)$$

$$\beta_l = \frac{1}{W} (-1)^{J+J_f+1/2} \sqrt{2} [J]^{1/2} \sum_{l,jj'} [jj']^{1/2} \begin{Bmatrix} J & J & 1 \\ j & j' & J_f \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} j & j' & 1 \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & l \end{Bmatrix} V_{lj} V_{l'j'}^* \quad (5.127)$$

$$\gamma_1 = \frac{1}{W} (-1)^{J+J_f-1/2} [J]^{1/2} \times \sum_{l', j'} [j j']^{1/2} \frac{(l-j)[j] + (l'-j')[j'] + 2}{\sqrt{3}} \begin{Bmatrix} J & J & 1 \\ j & j' & J_f \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} j & j' & 1 \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \end{Bmatrix} V_{lj} V_{lj'}^* \quad (5.128)$$

Где  $J$  и  $J_f$  обозначают полные угловые моменты промежуточного и конечного ионных состояний,  $l$  и  $j$  орбитальный и полный моменты Оже-электрона, а  $V_{lj}$  – приведенные кулоновские матричные элементы с учетом комплексной фазы. Кроме того введено обозначение:

$$W = \sum_{lj} V_{lj}^2 \quad (5.129)$$

### 5.13. Распад вакансий эндоэдральных атомов

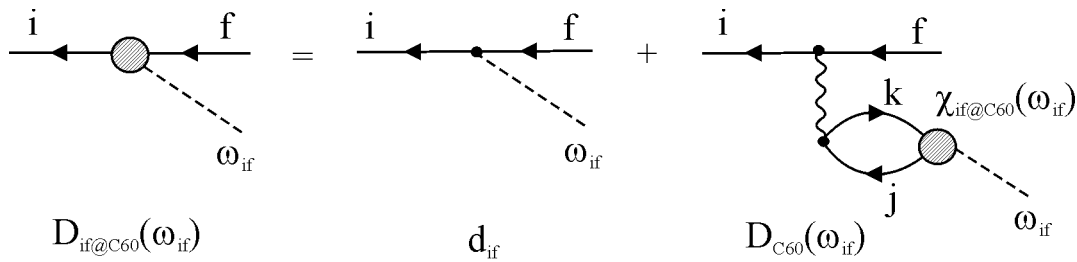
Как уже отмечалось в Разделе 1.13, в последние годы внимание исследователей привлекают так называемые эндоэдральные атомы, т.е. атомы А, помещенные внутри оболочки F, состоящей из атомов углерода, размеры которой больше атомного радиуса. В качестве F обычно рассматривается наиболее симметричная система  $C_{60}$  и один центральный атом А внутри, в центре.

В Разделах 1.13, 1.14 мы показали, как можно учесть влияние фуллереновой оболочки на фотоионизацию атома А. Здесь мы рассмотрим влияние F на распад вакансии А [83]. Каналы распада эндоэдральных вакансий будем различать по степени участия в них электронов фуллерена. А именно, вакансия в эндоэдральном атоме может заполняться электронами того же атома или электронами валентной оболочки фуллерена, что можно назвать атомным или фуллереновым распадом соответственно. Если исходная атомная вакансия достаточно глубокая, она может заполниться внутренними электронами атома углерода фуллерена, что назовем молекулярным распадом.

Если атомная вакансия распадается с испусканием фотона, фуллереновая оболочка может поглотить этот фотон, испустив фотон такой же энергии. Таким образом, распад вакансии происходит по двум каналам. Первый - рекомбинация с излучением фотона изолированным атомом. Второй - двухступенчатый процесс, происходящий через электронное возбуждение фуллереновой оболочки. Амплитуды этих каналов интерферируют аналогично тому, что имеет место для изолированных атомов (см. Разделы 1.13 и 1.5) где вероятность распада может меняться от сильного увеличения до почти полного подавления. То же самое может получиться и при Оже- распаде: взаимодействие между электронами, внутренними и внешними может измениться из-за виртуальных возбуждений электронов  $C_{60}$ , что приводит к замене чистого кулоновского взаимодействия  $V$  на эффективное взаимодействие  $\Gamma(\omega)$  (см. (1.40)), зависящее от переданной энергии  $\omega$ . Различие между  $V$  и  $\Gamma(\omega)$  определяется внутри- и меж- оболочечными эффектами.

Амплитуда радиационного распада может быть представлена диаграммами, аналогичными диаграммам для радиационного распада изолированного атома:

(5.131)



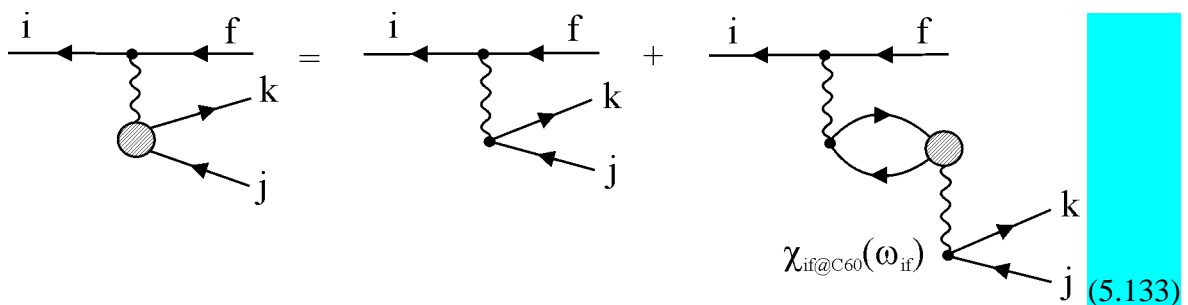
Возможно существенное упрощение этого выражения, такое же, как и в случае фотоионизации, основанное на приближении (5.131). Мы полагаем, что радиус фуллерена много больше толщины его оболочки и размера атома. Это приводит к соотношению, аналогичному (1.115) для амплитуды радиационного распада. В результате вероятность этого распада для атомного перехода  $i \rightarrow f$   $\Gamma_{\gamma,if}^{C60}$  выражается через такие же параметры, как и в случае фотопоглощения эндодрального атома (1.116): амплитуду  $\Gamma_{\gamma,if}^A$  и фактор  $G(\omega)$ :

$$\Gamma_{\gamma,if}^C = \Gamma_{\gamma,if}^A \left| 1 - \frac{\alpha_F(\omega_{if})}{R^3} \right|^2 \equiv |G_F(\omega)|^2 \Gamma_{\gamma,if}^A. \quad (5.132)$$

Обозначения те же, что в (1.116).

Для  $C_{60}$  фактор  $G(\omega)$  представлен на Рис. 2.10\_C60\_g1 и Рис2.10\_C60\_g2. Особый интерес представляет распад вакансии субвалентной s-оболочки атома благородного газа. Такие вакансии распадаются в атомах только радиационно, поскольку их Оже-распад энергетически запрещен. Однако, энергии, выделяющейся при внутриатомном радиационном распаде, достаточно для удаления электрона из оболочки  $C_{60}$ . В результате вероятность распада сильно увеличивается, как мы увидим на 4-6 порядков.

Оже-распад можно представить, по аналогии с (5.131), как испускание «фотона» при переходе  $i \rightarrow f$  с последующим его поглощением и ионизацией электронной оболочки  $C_{60}$ :



Сначала пренебрежем вторым членом в правой части (5.133). Тогда вероятность Оже распада  $\Gamma_{Au,if}^C$  обусловленная переходом  $i \rightarrow f$  может быть выражена через атомную радиационную ширину  $\Gamma_{\gamma,if}^A$  и атомное сечение фотоионизации  $\sigma_c(\omega_{if})$  электронной оболочки  $S_{60}$  фотоном энергии  $\omega_{if}$  [83]:

$$\Gamma_{Au,if}^C = \Gamma_{\gamma,if}^A \frac{3}{8\pi} \left( \frac{c}{\omega_{if}} \right)^4 \frac{\sigma_c(\omega_{if})}{R^6} \equiv \Gamma_{\gamma,if}^A / \eta_{AR}(\omega). \quad (5.134)$$

Оценка дает, что все величины, за исключением  $\Gamma_{\gamma,if}^A$ , являются очень большими – порядка  $10^4 \div 10^6$ . Используя (5.131) и (5.133), можно рассчитать так называемый выход флуоресценции  $J_R(\omega_{if})$ , т.е. отношение вероятности излучения к полной ширине :

$$J_R(\omega_{if}) = \frac{8\pi}{3} \left( \frac{\omega_{if}}{c} \right)^4 \frac{R^6}{\sigma_c(\omega_{if})} \left| 1 - \frac{\alpha_c(\omega_{if})}{R^3} \right|^2. \quad (5.135)$$

Также представляет интерес оценить, насколько виртуальные возбуждения электронов

$S_{60}$  могут изменить взаимодействия между атомными электронами, участвующими в переходе с уровня  $f$  на уровень  $i$  с участием электронов  $S_{60}$ . Как было показано [83], соответствующие поправки определяются вторым слагаемым в квадратных скобках следующего выражения:

$$\Gamma_{Au,i \rightarrow fjk}^C = \Gamma_{Au,i \rightarrow fjk}^A \left| 1 - \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{3}{2}} \frac{c^2}{\omega_{if}} \frac{\alpha_c(\omega_{if})}{R^6} \left( \frac{\Gamma_{\gamma,if}^A}{\Gamma_{Au,i \rightarrow fjk}^A} \right)^{1/2} [\sigma_j^A(\varepsilon_k)]^{1/2} \right|^2. \quad (5.136)$$

Оценив эти поправки, легко показать, что они меньше единицы и ими можно пренебречь.

Кривая  $\eta_{RR}(\omega)$  была получена в [83]. Беря энергии рассмотренных в качестве примера переходов  $2s - 2p$  в Ne,  $3s - 3p$  в Ar,  $4s - 4p$  в Kr и  $5s - 5p$  в Xe, можно получить соответствующие величины  $\eta_{RR}$ , которые достаточно велики и меняются от 3.5 до 6.2. Она изображена на Рис. 5.15.

Отношение ширины Оже к ширине радиационного распада согласно формуле (5.131) дается  $\eta_{AR}$ , представленной на Рис. 5.16 [83]. Благодаря этому фактору вероятности распада увеличиваются в  $2 \cdot 10^4 \div 4 \cdot 10^5$  раз, принимая значения, соответствующие нормальным Оже-распадам, как если бы они не были запрещены законом сохранения энергии.

Отметим, что если при безрадиационном распаде в эндоедральном атоме испускается электрон с энергией  $\varepsilon \leq 70$  эВ, вероятность такого процесса может существенно измениться из-за отражения этого электрона потенциалом оболочки фуллерена. В результате, вероятность распада с испусканием электрона с угловым моментом

$l$  приобретает, множитель  $F_l^2(k)$ , даваемый (1.107), где  $k$  - импульс вылетающего электрона.

Мы установили сильные изменения вероятностей распада и исследовали влияния открытия новых каналов. Как и в случае фотоионизации, результаты выражены через экспериментально наблюдаемые характеристики фуллерена: его сродство к электрону и сечение фотоионизации в приближении, что радиус фуллерена существенно больше радиуса атома и толщины фуллереновой оболочки.

### 5.13. Список литературы к Главе 5

1. *Amusia M. Ya., Kazachkov M. P., Cherepkov N. A., Chernysheva L.V.* Phys. Lett. A 1972. V. 39. N 2. P. 93-94.
2. *Svensson S., Eriksson B., Martensson N., Wendin G., Gelius U.* J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 1988. V. 47. P. 327-384.
3. *Svensson S., Martensson N., Gelius U.* Phys. Rev. Lett. 1987. V. 58. P. 2639-2641.
4. *Krause M. O., Whitfield S. B., Caldwell C. D., Wu J.-Z., Van der Meulen P., de Lange C. A., Hansen R. W. C.* J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 1992. V. 58. p.79-104.
5. *Pahler M., Caldwell C. D., Schaphorst S. J., Krause M. O.* J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 1993. V.26. P. 1617-1625.
6. *Kikas A., Osborne S. J., Ausmees A., Svensson S., Sairanen O.-P., Askela S.* J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 1996. V. 77. P. 241-266.
7. *Маїер И.* Избранные главы квантовой химии. Доказательства теорем и вывод формул. М. Бинум 2006. 384 с.
8. *Amusia M. Ya., Cherepkov, N. A., Chernysheva L.V. Shapiro S. G.* Phys. Lett. A, V. 1974.46. N 6, P. 387-388.
9. *Amusia M. Ya., Амусья М.Я., Кулин В.А., Лу И.С.* Оптика и спектроскопия. 1985. Т. 59. № 2. С. 261-264.
10. *Amusia M. Ya., Lee I. S.* Atomic Physics 13, ed. Walters H., Hansch T. W., Neizerk B. AIP Conference Proceedings. New York, 1993. V. 275. P. 375-387.
11. *Amusia M. Ya., Cherepkov N. A.* Case Studies in Atomic Physics, North-Holland Publishing Company. 1975. V. 5. N 2. P. 47-179.
12. *Chernysheva L.V., Yakhontov V.L.* Computer Physics Communications. 1999. V. 119. P. 232-255.
13. *Kovalcyk S.P., Ley L., Martin R.L., Mcfeely F.R., Shirley D.A.* Faraday Discuss. Chem. Soc. 1975. V. 60. P. 7-17.
14. *Wendin G.* Structure and Bonding. 1981. V. 45. P. 1-123.
15. *Yarzhemsky V. G., Teterin Yu. A., Sosulnikov M.I.* J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. 1992. V. 59. P. 211-222.
16. *Tagliaferri A., Braicovich L., van der Laan G., Ghiringhelli G., Brookes N.B., Dallera C., Finazzi M., Weschke E., Hu Z., Kaindl G.* Phys. Rev. B. 1999. V. 60 . P. 5728-5736.
17. *March N.H., Young W.H., Sampanthar S.* Many-Body Problem in Quantum Mechanics. Cambridge University Press. 1967.
18. *Амусья М.Я. Хейфец А.С.* ЖЭТФ. 1984. Т. 86. № 4. С.1217-1226.
19. *Галицкий В.М. Мигдал А.Б.* ЖЭТФ. 1958. V. 34. С.139-150.
20. *Абрикосов А. А., Горьков Л. П., Дзялошинский И. Е.* Методы квантовой теории поля в статистической физике, Издательство Университет, 2006.

21. *Kheifets A.S., Amusia M.Ya., Yarzhemsky V.G.* J. Phys. B.: At. Mol. Opt. Phys. 1985. V. 18. L343-L350.
22. *Yarzhemsky V.G., Armen G. B, Larkins F. P.* J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 1993. V. 26. P. 2785-2794.
23. *Юцис А.П. Левинсон И.Б. Ванагас В.В.* Математический аппарат теории момента количества движения. Вильнюс. Госполитнаучиздат 1960. 243 с.
24. *Judd B.R.* Second Quantization and Atomic Spectroscopy. John Hopkins. Baltimore, 1967. 62 p.
25. *Lindgren I., Morrison J.* Atomic many-body theory. Springer. Berlin. 1982. 254 p.
26. *Yarzhemsky V.G., Nefedov V.I., Trzhaskovskaya M.B., Band I.M., Szargan R.* J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena. 2002. V. 123. P. 1-10.
27. *Walters D.L., Bhalla C.P.* Phys. Rev. A. 1971. V.3. P. 1919-1927.
28. *Manne R., Åberg T.* Chem. Phys. Lett. 1970. V.7. P. 282-284.
29. *Tulkki J., Åberg T., Mantykentta A., Aksela H.* Phys. Rev. A. 1992. V. 43. P. 1357-1366.
30. *Armen G.B., Larkins F.P.* J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 1991. V. 24, P. 741-759,
31. *Armen G.B., Larkins F.P.* J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 1992. V. 25. P. 931-947,
32. *Albiez A., Toma M., Weber W., Mehlhorn W.* Z. Phys. D. 1990. V.16. P.97-106.
33. *Shirley D. A.* Phys. Rev. B. 1987. V. 5. P. 4709-4714.
34. *Seah M.P., Gilmore I.S.* Phys. Rev. B. 2006. V. 73. At. 174113. P.1-10.
35. *Doniah S., Sunjic M.* J. Phys. C. 1970. V. 3. P. 285-291.
36. *Hufner S., Wertheim G.K.* Phys. Rev. B, 1975. V. 11. P. 678-683.
37. *Яржемский В.Г., Колотыркин И.Я., Каплан Г.И., Ждан П.А.* Поверхность. 1990. № 2. С. 141-146.
38. *Yarzhemsky V.G., Reich T., Chernysheva L.V., Streubel P., Szargan R.* J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 1996. V. 77. P. 15-24.
39. *Шервуд П.М.А.* в кн. Анализ поверхности методами Оже- и рентгеноэлектронной спектроскопии, под. ред. Д. Бриггса и М.П. Сиха. Москва, Мир. 1987. с.497-529.
40. *Glans P., LaVilla R.E., Ohno M., Svennson S., Bray G., Wassdahl N., Nordgren J.* Phys. Rev. A, 1994. V. 47, P. 1539-1542.
41. *Karim K.R., Chen M.H., Craseman B.* Phys. Rev. A. 1984. V. 29, P. 2605-2610.
42. *Yarzhemsky V.G., Kheifets A.S., Armen G.B., Larkins F.P.* J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 1995. V. 28. P. 2105-2112.
43. *Yarzhemsky V.G., Larkins F.P.* J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 1998. V. 96, P. 149-156.
44. *Yarzhemsky V.G., Larkins F.P.* Eur. Phys. J. D. 1999. V. 5. P. 179-184.
45. *Yarzhemsky V.G., Nefedov V.I., Amusia M.Ya., Chernysheva L.V.* Surface Review Letters, 2002. V. 9. P. 1209-1212.
46. *Amusia M. Ya., Lee I. S., Wehlitz R., Becker U.* J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 1993. V. 26. P. 41-46,
47. *Ueda K., Kitajima M., De Fanis A. Tamenori Y., Yamaoka H. Shindo H. Tanaka.T., Tanaka H., Yoshoda H., Sankari R., Aksela S., Fritsche S., Kabachnik N.M.* Phys Rev. Lett. 2003. V.90. At. 153005. P.1-4.
48. *Svennson S., Martensson N., Basilier E., Malmquist P.A., Gelius U., Siegbahn K.* Phys. Scripta. 1976 V. 14. P. 141-147.
49. *Ohno M., Wendin G.* Z. Phys. D 1987. V. 5. P. 233-240.
50. *Boring M., Cowan R.D., Martin R.L.* Phys. Rev. B. V. 1981. 23. P. 445-448.

51. Яржемский В.Г., Тетерин Ю.А., Тетерин А.Ю., Амусья М.Я., Нефедов В.И. Поверхность Рентгеновские нейтронные и синхротронные исследования, 2005, № 6, С.3-8.
52. Krause M. O., Carlson T. A., Moddeman W. E. J. Phys. (Paris) . 1971 V. 32. P. C4-139-C4-144.
53. Huang K.N. J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 1978. V. 11. P. 787-795.
54. Bhalla C. P. Phys. Lett. A. 1973. V. 44. P. 103-104.
55. Kelly H. P. Phys. Rev A. 1975 . V. 11. P. 556-565.
56. Howat G., Åberg T., Goscinski O. J. Phys. B.: At. Mol. Opt. Phys. 1978. V.11, P. 1575-1588.
57. Chen M.H. Larkins F.P.Crasemann. B. Atomic. Data. Nucl. Data Tables. 1990. V.45. P.1-205.
58. Yarzhemsky V.G. Sgamellotti A. J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 2002. V. 125, P. 13-24.
59. Lohman B., Fritzsche S. J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 1996. V. 29, P. 5711-5723.
60. Saha H.P. Phys. Rev. A. 1994. V. 49. P. 894-898,
61. Caldwell C.D., Krause M.O. Phys. Rev. A 1993. V.47. P. R759-R762.
62. Becker U., Wehlitz R. J.Electron Spectrosc. Related Phenom. 1994. V. 67. P. 341-361.
63. Yarzhemsky V.G., Amusia M.Ya., Chernysheva L.V. J. Electron Spectrosc. Related Phenom. 2002. V. 127, P. 153-159.
64. Kaneyasu T., Hikosaka Y., Shigemasa E., Penent F., Lablanquie P., Aoto T., Ito K. J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 2007. V.40. P.4047-4060.
65. Hikosaka Y., Aoto T., Lablanquie P., Penent F., Shigemasa E., Ito K. Phys. Rev. Lett. 2006. V. 97. At. 053003. P.1-4.
66. Kochur A.G., Sukhorukov V.L. J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys., 1996. V. 29. P. 3587-3598.
67. Amusia M. Ya., Lee I. S., Kilin V. A. Phys. Rev A. 1992. V. 45. P. 4576-4587.
68. Амусья М. Я., Килин В. А., Лу И. С. ЖТФ, 1984. 54. N 5. С. 990-992.
69. Amusia M. Ya., Lee I. S. J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys., 1991. V. 24. P. 2617-2632,
70. Амусья М. Я., Килин В. А., Колесникова А. Н., Лу И. С. Письма в ЖТФ, 1984. Т. 10. № 17. С. 1029-1033.
71. Амусья М. Я., Килин В. А., Колесникова А. Н., Лу И. С. Письма в ЖТФ, 1985.Т. 11. № 6. С. 343-346.
72. Амусья М. Я., Килин В. А., Колесникова А. Н., Лу И. С. Письма в ЖТФ. 1987.Т. 57. № 7, р. 1246-1254.
73. Amusia M. Ya., Lee I. S. Physica Scripta. 1992.V. 41. P. 23-27.
74. Амусья М. Я., Лу И. С. ЖЭТФ. 1977. Т. 73. № 2(8), р. 430-437.
75. Flugge S., Mehlhorn W., Schmidt V. Phys. Rev. Lett. 1972. V. 29. P.7-9.
76. McFarlane S.C. J. Phys. B :Atom. Molec. Opt. Phys. 1972. V. 5. P.1906-1915.
77. Cleff B., Mehlhorn W. J. Phys. B: Atom. Molec. Opt. Phys. 1974. V. 7. P. 593-604.
78. Berezhko E.G., Kabachnik N. M. J. Phys. B: Atom. Molec. Opt. Phys., 1977. V. 10. P.2467-2477.
79. Kabachnik N.M., Sazhina I.P. J.Phys. B: Atom. Molec. Opt. Phys., 2002. V. 35. P. 3591-3598.
80. Lohman B., Hergenhahn U., Kabachnik N.M. J. Phys. B: Atom. Molec. Opt. Phys., 1993. V. 26. P. 3327-3338.



81. *Kabachnik N.M., Sazhina I.P.* J. Phys. B: Atom. Molec. Opt. Phys., 1984. V. 17. P. 1335-1342.
82. *Balashov V.V., Grum-Grzhimailo A.N., Kabachnik N.M.* Polarisation and correlation phenomena in atomic collisions. A practical theory course. Springer. 2000.
83. *Amusia M. Ya., Baltenkov A. S.* Phys. Rev. A 2006.V. 73. At. 063206. P.1-7.