

01;02

РЕЗОНАНСНЫЙ ШАКЕОФФ РАСПАД $3d^9 5p$ -СОСТОЯНИЯ АТОМА КРИПТОНА

© Н.А.Дорофеев, И.С.Лу, Д.А.Лазарев

Томский политехнический университет,
634004 Томск, Россия
(Поступило в Редакцию 21 февраля 1995 г.)

Нестационарная нерелятивистская теория возмущений для атомов с заполненными оболочками во втором порядке по остаточному взаимодействию была применена к теоретическому исследованию shakeoff распада резонансно возбужденного состояния дырка-частица. Аналитическое выражение для вероятности перехода было найдено в приближении LS -связи. Вычисления были проведены для shakeoff распада $3d^9 5p$ -состояния атома криптона. Полученное значение вероятности shakeoff перехода хорошо согласуется с экспериментальными данными Р. Lablanquie, Р. Morin (1991). Анализ формы теоретической полной дифференциальной функции распределения вероятности shakeoff процесса позволил объяснить особенности непрерывного фона, наблюдаемого в экспериментальном электронном спектре. Данная работа продемонстрировала важность учета корреляций в процессах, ведущих к образованию двухкратных ионов. Представленные здесь результаты имеют ряд отличий от полученных ранее другими авторами.

Введение

Распад $3d^9 5p$ -состояния Кг, начиная с работы [1], где впервые был представлен фотоэлектронный спектр этого резонанса, является предметом интенсивного изучения различных экспериментальных и теоретических групп [2-17]. Интерес к подобным задачам в последнее время заметно возрос в связи с появлением синхротронных источников излучения, позволивших значительно улучшить разрешающую способность эксперимента.

Энергия $3d \rightarrow 5p$ -возбуждения превышает порог трехкратной ионизации, поэтому оно может распадаться в Kg^+ , Kg^{++} , Kg^{+++} . Двухкратные ионы, как показано в [10,11,15], являются основным продуктом распада. Анализ экспериментальных данных [15,17] обнаружил, что переходы из $3d^9 5p$ -состояния криптона в Kg^{++} можно разбить на две группы: 1) двухступенчатые оже-процессы, ведущие к последовательному удалению двух электронов из атома и имеющие Kg^+ в качестве промежуточного состояния; 2) процессы, относящиеся к одношаговой

двойной ионизации (ОДИ), происходящие с одновременным удалением обоих оже-электронов.

Переходы первой группы характеризуются вылетом электронов хорошо определенных энергий, равных разности энергий начального и промежуточного, промежуточного и конечного состояний для первого и второго оже-электронов соответственно. Такие двухступенчатые процессы имеют место при условии, что они не запрещены правилами отбора, когда распад промежуточного иона $K\gamma^+$, образовавшегося на первом этапе, в $K\gamma^{++}$ также становится энергетически возможен. Процессы этой группы приводят к появлению в электронном спектре характерных пиков. Пики, локализованные в области высоких кинетических энергий, связаны с выходом первого электрона, а в области низких — второго оже-электрона. Отличие одноступенчатых процессов от двухступенчатых состоит в том, что энергия перехода в этом случае непрерывно распределяется между двумя вылетающими электронами. Поэтому существование переходов такого типа подтверждается наличием в оже-спектре непрерывного фона. Следует отметить, однако, что с происхождением этого фона кроме ОДИ связаны также одноступенчатая тройная ионизация и ОДИ высоковозбужденных $K\gamma^+$ ионов, возникающих на первом этапе двухшаговой тройной ионизации. Процессы, принадлежащие ко второй группе, могут быть далее классифицированы в соответствии с той ролью, которую играет электрон на дискретном уровне. Если возбужденный электрон в процессе распада остается на том же уровне или переходит на более высокий (низкий), а в остове происходит релаксация вакансии с одновременным удалением двух электронов, то такие процессы будем называть *spectator-, shakeup(-down) double auger* переходами соответственно. Ридберговский электрон в ходе взаимодействия с остовом может также одновременно с другим атомным электроном перейти в непрерывный спектр. Этот процесс получил название резонансного *shakeoff* перехода (в дальнейшем РШ) [6]. Подчеркнем еще раз, что РШ является одношаговым процессом. Целью данной работы являются получение аналитического выражения для вероятности РШ, т.е. распада вакантно-возбужденного состояния с одновременным удалением возбужденного и одного из остовных электронов, а также проведение численных расчетов вероятностей всех возможных каналов РШ распада $3d^9 5p$ -состояния и изучение зависимости полной функции плотности распределения вероятности от энергии одного из оже-электронов. Теоретическое изучение данного перехода представляет немаловажный интерес с точки зрения декомпозиции и дальнейшей интерпретации электронного спектра, а также сравнения полученных результатов с имеющимися экспериментальными данными.

1. Теория

Рассмотрим в рамках нерелятивистской нестационарной теории возмущений в атомах с заполненными оболочками по остаточному взаимодействию переход из начального состояния с вакансией i и электроном n на возбужденном уровне в конечное состояние с двумя дырками f_1, f_2 и двумя оже-электронами q_1, q_2 . Волновые функции начального Ψ_i и конечного Ψ_f состояний будем рассматривать в приближении

LS-связи:

$$\Psi_i = |in[LSM_S]\rangle,$$

$$\Psi'_f = |q_1 q_2 [L_1 M_1 S_1 M_{S_1}] f_1 f_2 [L_2 M_2 S_2 M_{S_2}] L' M' S' M_{S'}\rangle, \quad (1)$$

где L_1, M_1, S_1, M_{S_1} и L_2, M_2, S_2, M_{S_2} — полные орбитальные, спиновые моменты и их проекции электронов и дырок соответственно.

Поскольку во всех экспериментах фиксируются лишь конечный ион и электроны определенной энергии и направлений, то правильной конечной волновой функцией будет состояние рассеяния [18]

$$\Psi_f = |\mu_{q_1} \mathbf{k}_1, \mu_{q_2} \mathbf{k}_2; l_{f_1} l_{f_2} [L_2 M_2 S_2 M_{S_2}]\rangle, \quad (2)$$

где $\mu_{q_1} = \mu_{q_2} = 1/2$ — спины электронов; $\mathbf{k}_i = \{k_i, \Omega_i\}$ — импульс и направление i -го электрона; l_{f_1}, l_{f_2} — орбитальные моменты вакансий.

Энергия перехода ΔE , равная разности энергий начального и конечного состояний, может быть непрерывным образом распределена между вылетающими электронами. Вероятность РШ перехода из начального состояния in в конечный ион определенного терма принимает вид

$$\Gamma_{in \rightarrow l_{f_1} l_{f_2} [L_2 S_2]} = 2\pi \sum_{L_1 S_1} \sum_{l_{q_1} l_{q_2}} \int_0^{\Delta E} |M_{if}(\varepsilon_1)|^2 d\varepsilon_1 = \sum_{L_1 S_1} \sum_{l_{q_1} l_{q_2}} \int_0^{\Delta E} \gamma_{if}(\varepsilon_1) d\varepsilon_1, \quad (3)$$

где ε_1 — энергия первого оже-электрона; $\gamma_{if}(\varepsilon_1)$ — плотность вероятности обнаружить первый электрон с энергией ε_1 , тогда как энергия второго равна $(\Delta E - \varepsilon_1)$.

Дифференциальная функция распределения плотности вероятности $\gamma_{if}(\varepsilon_1)$ определяется выражением

$$\gamma_{if}(\varepsilon_1) = 2\pi |M_{if}(\varepsilon_1)|^2, \quad (4)$$

а

$$M_{if} = \langle \Psi_i | V | \Psi'_f \rangle = \langle in[LSM_S] | V | l_{q_1} l_{q_2} [L_1 M_1 S_1 M_{S_1}] l_{f_1} l_{f_2} [L_2 M_2 S_2 M_{S_2}] \rangle, \quad (5)$$

где

$$V = \frac{1}{2} \sum'_{p,q=1}^N \frac{1}{|r_p - r_q|} \quad (6)$$

— межэлектронное взаимодействие.

Как известно, лучшим одноэлектронным приближением является приближение Хартри-Фока. Будем использовать в качестве базисных хартри-фовские одночастичные волновые функции. При таком выборе начального приближения кулоновское взаимодействие \hat{V} (6) в формуле для амплитуды вероятности РШ (5) переходит в остаточное или корреляционное взаимодействие \hat{V}^{corr} . Остаточное взаимодействие определяется разностью $\hat{V}^{\text{corr}} = \hat{H} - \hat{H}^{\text{hf}} = \hat{V} - \hat{V}^{\text{hf}}$, где $\hat{H}, \hat{H}^{\text{hf}}$ —

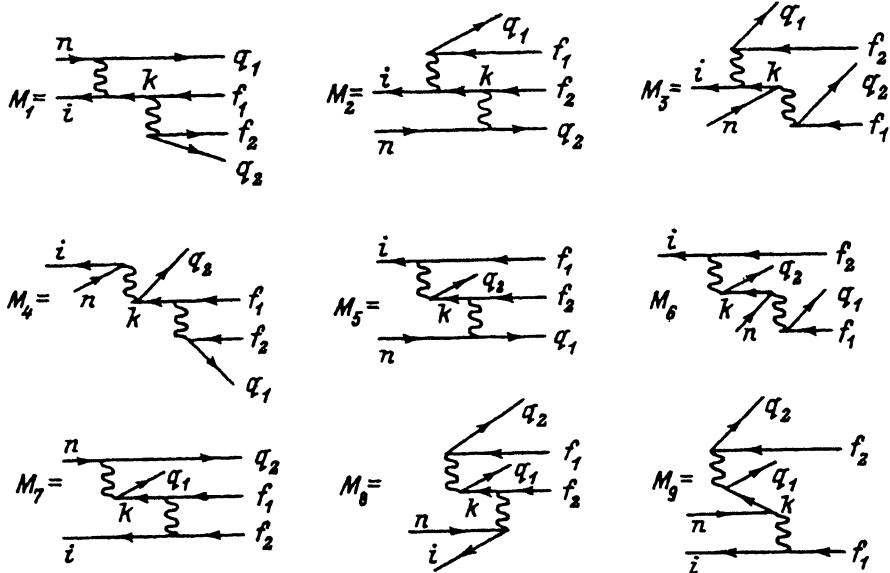


Рис. 1. Диаграммы многочастичной теории возмущений в низшем неисчезающем порядке для shakeoff перехода.

Линия со стрелкой вправо описывает частицу, со стрелкой влево — вакансию, волнистая линия — кулоновское взаимодействие. Каждая диаграмма заключает в себе всю совокупность обменных с ней диаграмм.

полный и хартри-фоковский гамильтонианы атома, \hat{V}^{hf} — потенциал Хартри-Фока. Shakeoff запрещен в первом порядке теории возмущений по остаточному взаимодействию, поскольку \hat{V}^{corr} включает одно- и двухэлектронные операторы, а в переходе участвуют три электрона. Вероятность РШ перехода отлична от нуля, начиная со второго порядка. Таким образом, РШ становится возможен только благодаря корреляционному взаимодействию и поэтому является чисто корреляционным процессом. Вклад низшего неисчезающего порядка теории возмущений в амплитуду (5) РШ представляется после некоторых выкладок с использованием формализма теории многих тел и теории углового момента в виде суммы девяти парциальных амплитуд. На рис. 1 изображены диаграммы, соответствующие этим амплитудам. Аналитические выражения для них имеют вид

$$\begin{aligned}
 M_1 = & \sum_{n_k} \sum_{l_k} \sum_{l_1 l_2} \begin{Bmatrix} L & l_{q_1} & l_k \\ l_1 & l_i & l_n \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} l_{q_2} & l_k & L_2 \\ l_{f_1} & l_{f_2} & l_2 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} l_{q_1} & l_k & L \\ L_2 & L_1 & l_{q_2} \end{Bmatrix} \times \\
 & \times \delta_{LL'} \delta_{MM'} \hat{L}_1 \hat{L}_2 \left[AV_{q_1 i n k}^{(l_1)} V_{k q_2 f_1 f_2}^{(l_2)} + (-1)^{S_2} AV_{q_1 i n k}^{(l_1)} W_{k q_2 f_2 f_1}^{(l_2)} - \right. \\
 & \left. - BW_{q_1 i k n}^{(l_1)} V_{k q_2 f_1 f_2}^{(l_2)} - (-1)^{S_1} BW_{q_1 i k n}^{(l_1)} W_{k q_2 f_2 f_1}^{(l_2)} \right] \times \\
 & \times E_{k q_2 f_1 f_2}^{-1} (-1)^{l_i + l_1 + l_k + l_{f_1} + L + l_{q_2}},
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
M_2 = & \sum_{n_k} \sum_{l_k} \sum_{l_1 l_2} \left\{ \begin{matrix} L & l_i & l_1 & l_{q_1} \\ l_n & l_k & l_{f_1} & L_1 \\ l_{q_2} & l_2 & l_{f_2} & L_2 \end{matrix} \right\} \delta_{LL'} \delta_{MM'} \hat{L}_1 \hat{L}_2 \times \\
& \times \left[(-1)^{S_1+S_2} A V_{q_1 i f_1 k}^{(l_1)} V_{k q_2 f_2 n}^{(l_2)} - B V_{q_1 i f_1 k}^{(l_1)} W_{k q_2 n f_2}^{(l_2)} + \right. \\
& \left. + (-1)^{S_1} A W_{q_1 i k f_1}^{(l_1)} V_{k q_2 f_2 n}^{(l_2)} + A W_{q_1 i k f_1}^{(l_1)} W_{k q_2 n f_2}^{(l_2)} \right] \times \\
& \times E_{k q_2 n f_2}^{-1} (-1)^{l_n+l_k+l_2+l_{q_1}+l_{f_2}},
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
M_3 = & \sum_{n_k} \sum_{l_k} \sum_{l_1 l_2} \left\{ \begin{matrix} L & l_1 & l_2 \\ l_k & l_n & l_i \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} l_{q_2} & l_{q_1} & L_1 \\ l_2 & l_1 & L \\ l_{f_1} & l_{f_2} & L_2 \end{matrix} \right\} \delta_{LL'} \delta_{MM'} \hat{L}_1 \hat{L}_2 \times \\
& \times \left[-(-1)^{S_1} B V_{q_1 i f_2 k}^{(l_1)} V_{k q_2 n f_1}^{(l_2)} + (-1)^{S_1} A V_{q_1 i f_2 k}^{(l_1)} W_{k q_2 f_1 n}^{(l_2)} + \right. \\
& \left. + (-1)^{S_2} A W_{q_1 i k f_2}^{(l_1)} V_{k q_2 n f_1}^{(l_2)} + (-1)^{S_1+S_2} A W_{q_1 i k f_2}^{(l_1)} W_{k q_2 f_1 n}^{(l_2)} \right] \times \\
& \times E_{k q_2 f_1 n}^{-1} (-1)^{l_k+l_n+l_1+l_{f_1}+L_2+l_2+L+l_{f_2}+l_{q_1}+l_{q_2}},
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
M_4 = & \sum_{n_k} \sum_{l_k} \sum_{l_1 l_2} \left\{ \begin{matrix} l_{q_1} & l_k & L_2 \\ l_{f_1} & l_{f_2} & l_2 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} l_{q_2} & l_k & L \\ L_2 & L_1 & l_{q_1} \end{matrix} \right\} \delta_{LL'} \delta_{MM'} \delta_{L l_1} \delta_{M-m_1} \times \\
& \times \frac{\hat{L}_1 \hat{L}_2}{\hat{J}^2} \left[-(-1)^{S_1} B V_{q_2 i k n}^{(l_1)} V_{k q_1 f_1 f_2}^{(l_2)} - B V_{q_2 i k n}^{(l_1)} W_{k q_1 f_2 f_1}^{(l_2)} + \right. \\
& \left. + (-1)^{S_1} A W_{q_2 i n k}^{(l_1)} V_{k q_1 f_1 f_2}^{(l_2)} + (-1)^{S_1+S_2} A W_{q_2 i n k}^{(l_1)} W_{k q_1 f_2 f_1}^{(l_2)} \right] \times \\
& \times E_{k q_1 f_1 f_2}^{-1} (-1)^{l_i+l_k+l_{f_1}+L_1+l_{q_2}},
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
M_5 = & \sum_{n_k} \sum_{l_k} \sum_{l_1 l_2} \left\{ \begin{matrix} L_2 & l_{f_2} & l_2 & l_n \\ l_{f_1} & l_k & L_{q_1} & L \\ l_i & l_1 & l_{q_2} & L_1 \end{matrix} \right\} \delta_{LL'} \delta_{MM'} \hat{L}_1 \hat{L}_2 \times \\
& \times \left[A V_{q_2 i k f_1}^{(l_1)} V_{k q_1 f_2 n}^{(l_2)} + (-1)^{S_1} A V_{q_2 i k f_1}^{(l_1)} W_{k q_1 n f_2}^{(l_2)} + \right. \\
& \left. + (-1)^{S_2} A W_{q_2 i f_1 k}^{(l_1)} V_{k q_1 f_2 n}^{(l_2)} - (-1)^{S_1} B W_{q_2 i f_1 k}^{(l_1)} W_{k q_1 n f_2}^{(l_2)} \right] \times \\
& \times E_{k q_1 n f_2}^{-1} (-1)^{l_i+l_k+L_2+L+l_{q_2}+l_{f_2}},
\end{aligned} \tag{7}$$

$$M_6 = \sum_{n_k} \sum_{l_k} \sum_{l_1 l_2} \left\{ \begin{matrix} l_2 & l_n & L & L_1 \\ l_k & l_i & L_2 & L_{q_1} \\ l_{q_2} & l_1 & l_{f_2} & l_{f_1} \end{matrix} \right\} \delta_{LL'} \delta_{MM'} \hat{L}_1 \hat{L}_2 \times \\ \times \left[(-1)^{S_1+S_2} AV_{q_2 i k f_2}^{(l_1)} V_{k q_1 n f_1}^{(l_2)} + (-1)^{S_2} AV_{q_2 i k f_2}^{(l_1)} W_{k q_1 f_1 n}^{(l_2)} - \right. \\ \left. - BW_{q_2 i f_2 k}^{(l_1)} V_{k q_1 n f_1}^{(l_2)} + AW_{q_2 i f_2 k}^{(l_1)} W_{k q_1 f_1 n}^{(l_2)} \right] \times \\ \times E_{k q_1 n f_1}^{-1} (-1)^{l_n + l_1 + l_k + l_{q_2} + L_2 + L_1 + l_{f_1}},$$

$$M_7 = \sum_{n_k} \sum_{l_k} \sum_{l_1 l_2} \left\{ \begin{matrix} l_k & l_n & L_1 \\ l_{q_2} & l_{q_1} & l_1 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} l_i & l_k & L_2 \\ l_{f_1} & l_{f_2} & l_2 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} l_n & l_i & L \\ L_2 & L_1 & l_k \end{matrix} \right\} \times \\ \times \delta_{LL'} \delta_{MM'} \hat{L}_1 \hat{L}_2 \left[(-1)^{S_1+S_2} AV_{q_2 q_1 n k}^{(l_1)} V_{k i f_1 f_2}^{(l_2)} + (-1)^{S_1} AV_{q_2 q_1 n k}^{(l_1)} W_{k i f_2 f_1}^{(l_2)} + \right. \\ \left. + (-1)^{S_2} AW_{q_2 q_1 k n}^{(l_1)} V_{k i f_1 f_2}^{(l_2)} + AW_{q_2 q_1 k n}^{(l_1)} W_{k i f_2 f_1}^{(l_2)} \right] \times \\ \times E_{k i f_1 f_2}^{-1} (-1)^{l_n + l_k + l_{f_1} + L_2 + l_{q_1}},$$

$$M_8 = \sum_{n_k} \sum_{l_k} \sum_{l_1 l_2} \left\{ \begin{matrix} l_k & l_{f_1} & L_1 \\ l_{q_2} & l_{q_1} & l_1 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} l_k & l_{f_2} & L \\ L_2 & L_1 & l_{f_1} \end{matrix} \right\} \delta_{LL'} \delta_{MM'} \delta_{L l_2} \delta_{M - m_2} \times \\ \times \frac{\hat{L}_1 \hat{L}_2}{\hat{L}^2} \left[(-1)^{S_1} BV_{q_2 q_1 f_1 k}^{(l_1)} V_{k i f_2 n}^{(l_2)} + (-1)^{S_2} AV_{q_2 q_1 f_1 k}^{(l_1)} W_{k i n f_2}^{(l_2)} - \right. \\ \left. - BW_{q_2 q_1 k f_1}^{(l_1)} V_{k i f_2 n}^{(l_2)} + (-1)^{S_1+S_2} AW_{q_2 q_1 k f_1}^{(l_1)} W_{k i n f_2}^{(l_2)} \right] \times \\ \times E_{k i n f_2}^{-1} (-1)^{l_i + l_k + l_{f_2} + L_1 + l_{q_1}},$$

$$M_9 = \sum_{n_k} \sum_{l_k} \sum_{l_1 l_2} \left\{ \begin{matrix} L & l_k & l_{f_1} \\ l_2 & l_i & l_n \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} l_k & l_{f_2} & L_1 \\ l_{q_2} & l_{q_1} & l_1 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} l_k & l_{f_1} & L \\ L_2 & L_1 & l_{f_2} \end{matrix} \right\} \times \\ \times \delta_{LL'} \delta_{MM'} \hat{L}_1 \hat{L}_2 \left[AV_{q_2 q_1 f_2 k}^{(l_1)} V_{k i n f_1}^{(l_2)} - BV_{q_2 q_1 f_2 k}^{(l_1)} W_{k i f_1 n}^{(l_2)} + \right. \\ \left. + (-1)^{S_1} AW_{q_2 q_1 k f_2}^{(l_1)} V_{k i n f_1}^{(l_2)} - (-1)^{S_1} BW_{q_2 q_1 k f_2}^{(l_1)} W_{k i f_1 n}^{(l_2)} \right] \times \\ \times E_{k i f_1 n}^{-1} (-1)^{l_i + l_k + l_{f_2} + L_1 + L_2 + l_{q_1} + l_2 + L},$$

$M_{if} = \sum_{i=1}^9 M_i$, где A и B — спиновые множители

$$A = (-1)^{S_2} \left\{ \begin{matrix} 1/2 & 1/2 & S \\ S_2 & S_1 & 1/2 \end{matrix} \right\} \hat{S}_1 \hat{S}_2 \delta_{SS'} \delta_{M_S M_{S'}},$$

$$B = \sqrt{2} \hat{S}_1 \delta_{S_0} \delta_{M_{S_0}} \delta_{S_1} \delta_{M_{S_1}} \delta_{S_2} \delta_{M_{S_2}} \left\{ S_1, 1/2, 1/2 \right\}, \quad (8)$$

$E_{klmn} = \varepsilon_k + \varepsilon_l - \varepsilon_m - \varepsilon_n$, ε_i — хартри-фоковские энергии одноэлектронных состояний,

$$V_{1324}^{(\lambda)} = \hat{l}_1 \hat{l}_2 \hat{l}_3 \hat{l}_4 \begin{pmatrix} l_1 & \lambda & l_2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_3 & \lambda & l_4 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \left\langle \nu_1 \nu_3 \left| \frac{r_{<}^\lambda}{r_{>}^{\lambda+1}} \right| \nu_2 \nu_4 \right\rangle,$$

$$W_{1234}^{(\lambda)} = \hat{\lambda}^2 \sum_x (-1)^{x+\lambda} \begin{Bmatrix} \nu_1 & \nu_2 & \lambda \\ \nu_3 & \nu_4 & x \end{Bmatrix} V_{1342}^{(x)},$$

$$\hat{L} = (2L + 1)^{1/2}, \quad \hat{S} = (2S + 1)^{1/2}, \quad \hat{l} = (2l + 1)^{1/2}. \quad (9)$$

Сумма и интегрирование по n_k означают суммирование по дырочным, дискретным состояниям и интегрирование по состояниям непрерывного спектра. Если E_{klmn} обращается в нуль, когда промежуточное состояние k принадлежит непрерывному спектру, используется следующая формула:

$$\int \frac{f(x)}{x - x_0 + i\delta} dx = P \int \frac{f(x)}{x - x_0} dx \mp i\pi f(x_0),$$

где P — главное значение интеграла.

В (7)–(9) использованы обозначения для $3j$, $6j$, $9j$ и $12j$ коэффициентов Вигнера, взятые из [19]. Условия, при которых эти коэффициенты и δ -символы Кроннекера не обращаются в нуль, устанавливают правила отбора для орбитальных и спиновых моментов одноэлектронных состояний, участвующих в переходе, для полных L, S, L', S' , промежуточных L_1, S_1, L_2, S_2 моментов и их проекций, а также для кулоновских моментов l_1, l_2 и их проекций m_1 и m_2 .

2. Результаты и их обсуждение

Отметим, что выведенные в предыдущем разделе аналитические выражения общими в том смысле, что представляют собой просуммированный ряд членов второго порядка теории возмущений. Поэтому формулы (7) могут быть использованы для вычисления вероятности любых переходов с подобными рассмотренными начальной, конечной конфигурациями и схемами связи. Полученные формулы были использованы в данной работе для вычисления вероятностей переходов из резонансно возбужденного $3d^9 5p$ -состояния атома Кг в следующие состояния иона Kг^{++} : а) $4s^{-2}[^1S]$, д) $4p^{-2}[^1S]$, б) $4s^{-1}4p^{-1}[^1P]$, е) $4p^{-2}[^3P]$, с) $4s^{-1}4p^{-1}[^3P]$, ф) $4p^{-2}[^1D]$, которыми исчерпываются все возможные конечные конфигурации. Для вычисления волновых функций, энергий и вероятностей были использованы вычислительные программы из [20]. Волновые функции оже-электронов рассчитывались отдельно в поле среднего термина соответствующих ионов конечного состояния в приближении “замороженного остова”. Тем самым мы пренебрегли взаимодействием между вылетающими электронами. Это обосновано

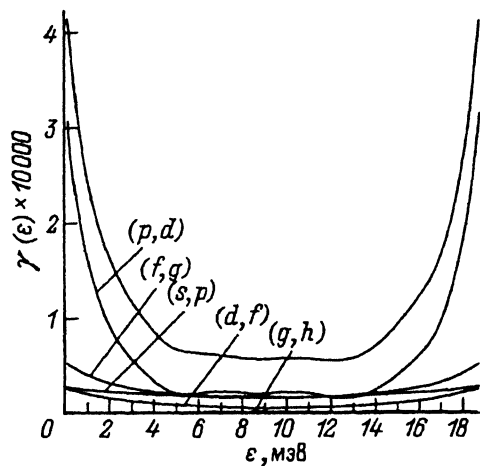


Рис. 2. Функции распределения плотности вероятности $\gamma_{l,l-1}(\epsilon)$ от энергии ϵ одного из оже-электронов для перехода а.

Верхняя непрерывная линия — полная функция распределения данного перехода.

теоретическими оценками, которые показывают, что наиболее вероятна ситуация, при которой один из электронов уносит основную часть энергии перехода, тогда как второй — незначительную. При суммировании по промежуточным состояниям k (рис. 1) мы использовали дырочные одноэлектронные волновые функции, взятые из основного состояния криптона, а для $k > F$ — волновые функции электрона, начисанные в поле среднего терма конечного двухкратного иона. Дифференциальные функции распределения плотности вероятности рассчитывались нами в 21–31 энергетических точках в зависимости от величины энергии перехода. В разделе 2а приведены результаты вычислений для а) $3d^9 5p \rightarrow (q_1 q_2 [L_1 S_1] 4s^{-2} [^1 S]) ^1 P$ -процесса. Затем в разделе 2б в целях краткости изложения представлены лишь основные результаты для переходов б–ф и дан их сжатый анализ.

а) П е р е х о д $3d^9 5p [^1 P] \rightarrow 4s^{-2} [^1 S] + q_1 + q_2$. Энергия этого перехода, определенная как разность энергий начального $3d^9 5p [^1 P]$ -и конечного $4s^{-2} [^1 S]$ -состояний, найденных численно в приближении “самосогласованного поля” Хартри–Фока, равна 18.84 эВ. Допустимыми полными угловым моментом и спином оже-электронов для данного процесса являются $L_1 = 1, S_1 = 0$. С учетом сохранения четности орбитальные моменты вылетающих электронов должны отличаться друг от друга на единицу ($l-1, l$). На рис. 2 представлены функции распределения плотности вероятности рассматриваемого перехода для различных оже-электронных пар $\gamma_{l-1,l}(\epsilon)$, ($l = 1, \dots, 6$), где ϵ — энергия оже-электрона. Как видно из рисунка, кривые имеют характерную U-образную форму. Следовательно, большую вероятность имеет такое распределение энергии между покидающими атом электронами, при котором один из них быстрый, а другой медленный. Поэтому взаимодействие между оже-электронами можно не принимать во внимание. Заметим, что каждый график $\gamma_{l-1,l}(\epsilon)$ представляет результат сложения двух наклонных кривых, являющихся графиками функций $\tilde{\gamma}_{l-1,l}(\epsilon)$, $\tilde{\gamma}_{l,l-1}(\epsilon)$, имеющих аналитический вид (4) и отличающихся тем, что $l_{q_1} = l-1, l_{q_2} = l$ для первой и $l_{q_1} = l, l_{q_2} = l-1$ для второй. $\tilde{\gamma}_{l-1,l}(\epsilon)$ представляет собой функцию распределения вероятности испускания с энергией ϵ электрона с орбитальным моментом $l-1$, тогда как второй оже-электрон с моментом l имеет энергию

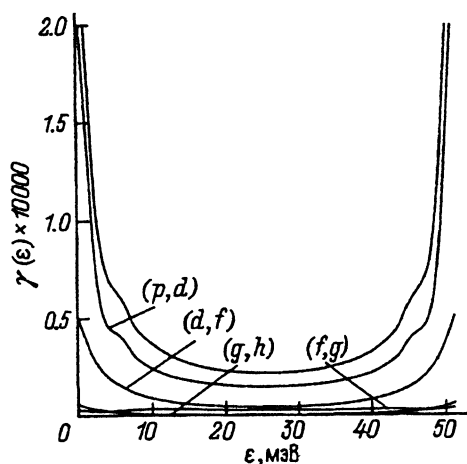


Рис. 3. Функции распределения плотности вероятности $\gamma_{l,l-1}(\epsilon)$ от энергии ϵ одного из оже-электронов для перехода d .

Верхняя непрерывная кривая — полная функция распределения данного перехода.

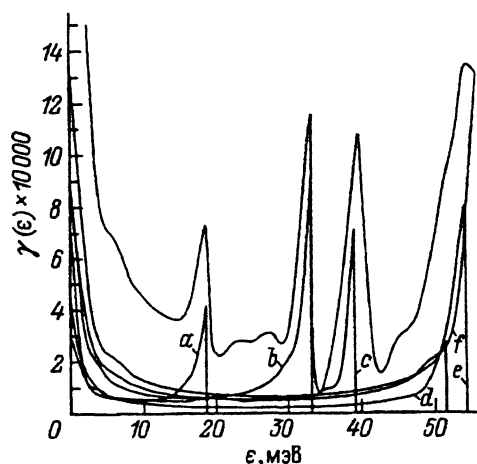


Рис. 4. Полные функции распределения плотности вероятности для переходов $a-f$ от энергии ϵ одного из оже-электронов.

Верхняя сплошная линия — полная функция распределения shakeoff перехода, являющаяся суммой полных функций распределения для переходов $a-f$. При $\epsilon \rightarrow 0$ график стремится к своему максимальному значению 43.763.

$\Delta E - \epsilon$. Аналогично вторая функция $\tilde{\gamma}_{l,l-1}(\epsilon)$ определяет плотность распределения вероятности удаления электрона l с энергией ϵ , а второго электрона $l-1$ — с энергией $\Delta E - \epsilon$. Согласно формулам для расчета вероятности РШ перехода (3) и (5), обе эти функции должны быть учтены. Конечно, дифференциальные вероятности, определяемые этими функциями в соответствующих точках энергии, равны, поскольку $\tilde{\gamma}_{l,l-1}(\epsilon) = \tilde{\gamma}_{l-1,l}(\Delta E - \epsilon)$. Поэтому эти функции симметричны относительно вертикальной оси, проходящей через центр энергетического интервала. U -образная форма суммарной функции $\gamma_{l-1,l}(\epsilon)$ распределения вероятности выхода пары оже-электронов является следствием этой симметрии. Как было отмечено выше, угловые моменты вылетающих электронов не фиксируются экспериментом. Поэтому с практической точки зрения интерес представляет лишь полная функция распределения, не зависящая от угловых моментов оже-электронов как результат суммирования по ним (3). Хотя правила отбора и не ограничивают величину орбитального момента удаляемых электронов, тем не менее мы посчитали достаточным ограничиться $l = 6$, поскольку, как видно из табл. 1, вклад, который вносят переходы с большими моментами, быстро стремится к нулю. Полная функция распределения вероятности перехода a представлена на рис. 2 верхней сплошной кривой. Значение площади под этой кривой равно полной вероятности перехода a и составляет 1.276 мэВ. Наибольший в процентном соотношении вклад в полную вероятность рассматриваемого перехода вносит p, d -пара.

б) Остальные переходы. В этом разделе для остальных переходов $b-f$ без подробного анализа каждого из них изложим лишь основные результаты. В табл. 2-6 приведены полученные значения вероятности испускания различных оже-электронных пар и процентные

Таблица 1. Вклад различных пар (q_1, q_2) оже-электронов в вероятность $3d^9 5p[{}^1 P] \rightarrow (q_1 q_2[{}^1 P] 4s^{-2}[{}^1 S])^1 P$ -перехода (a)

Конечная конфигурация	Электронная пара (q_1, q_2)	Вероятность, мэВ	Процентное соотношение
$(q_1 q_2[{}^1 P] 4s^{-2}[{}^1 S])^1 P$	(s, p)	0.182	14.26
	(p, d)	0.565	44.28
	(d, f)	0.140	10.97
	(f, g)	0.377	29.55
	(g, h)	0.009	0.71
	(h, i)	0.003	0.24
$(q_1 q_2[{}^1 P] 4s^{-2}[{}^1 S])^1 P$		1.276	100.00%

соотношения между ними для $b-f$ -переходов. На рис. 3 в качестве примера представлены парциальные функции распределения вероятности для отдельных пар вылетающих электронов, вносящих вклад в полную функцию распределения вероятности d -перехода. В табл. 7 приведены значения вероятностей всех возможных каналов РШ распада $3d^9 5p$ -резонанса в Kr^{++} . Как следует из таблицы, наиболее вероятными являются переходы b, e, f, c (в порядке уменьшения вероятности) и менее a и d . На рис. 4 показаны полные функции распределения вероятности всех перечисленных переходов. Каждая кривая имеет U -образную форму, симметричную в своем энергетическом интервале $(0, \Delta E)$, где ΔE — энергия перехода. Верхняя непрерывная кривая является суммой полных функций распределения для переходов $a-f$. Она представляет собой полную функцию распределения вероятности для shakeoff распада $3d^9 5p[{}^1 P]$ -состояния атома криптона. Как видно из рисунка, ее форма отличается от U -образной формы слагаемых. В соответствии с тем, что наблюдается в эксперименте [6,12], левый ее край (область низких кинетических энергий) выше правого, что является следствием наложения левых краев слагаемых — полных функций распределения переходов $a-f$. Их правые концы дают характерные пики в области высоких энергий оже-электронов. Как уже было отмечено во Введении, shakeoff является одним из тех процессов, которые вносят вклад в так называемый “background” — непрерывный фон. Поэтому форма полученной кривой передает характерные черты этого фона и представляет большой интерес с точки зрения декомпозиции электронного спектра. Полученное значение вероятности shakeoff распада $3d^9 5p$ резонансно возбужденного состояния атома криптона составляет 20.292 мэВ.

Работа [21] дает полную ширину $3d^9_{5/2} 5p$ -состояния $Kr\ 83 \pm 4$ мэВ, а для $3d^9_{3/2} 5p$ — 98 ± 12 мэВ. С учетом статистического веса (0.6 для $3d^9_{5/2} 5p$ и 0.4 для $3d^9_{3/2} 5p$) этих состояний среднестатистическая ширина $3d \rightarrow 5p$ -резонанса получается равной 89 ± 7.2 мэВ. В работе [15] показано, что доля одноступенчатой двойной ионизации составляет $22 \pm 5\%$ от всех остальных путей распада $3d^9_{5/2} 5p$ -состояния.

Таблица 2. Вклад различных пар (q_1, q_2) оже-электронов в вероятность $3d^9 5p[{}^1P] \rightarrow (q_1 q_2[{}^1L_1]4s^{-1}4p^{-1}[{}^1P])^1 P$ -перехода (b)

Конечная конфигурация	Электронная пара (q_1, q_2)	Вероятность, мэВ	Процентное соотношение	
$(q_1 q_2[{}^1S]4s^{-1}4p^{-1}[{}^1P])^1 P$	(s, s)	0.071	0.32	
	(p, p)	0.503	9.42	
	(d, d)	0.073	1.37	
	(f, f)	0.013	0.24	
$(q_1 q_2[{}^1P]4s^{-1}4p^{-1}[{}^1P])^1 P$	(p, p)	0.066	1.24	
	(d, d)	0.060	1.12	
	(f, f)	0.006	0.11	
$(q_1 q_2[{}^1D]4s^{-1}4p^{-1}[{}^1P])^1 P$	(s, d)	0.137	2.57	
	(p, p)	0.422	7.90	
	(d, d)	0.525	9.83	
	(p, f)	2.928	54.84	
	(d, g)	0.274	5.13	
	(f, f)	0.037	0.69	
	(f, h)	0.278	5.21	
	$(q_1 q_2[{}^1L_1]4s^{-1}4p^{-1}[{}^1P])^1 P$		5.339	100.00%

Таблица 3. Вклад различных пар (q_1, q_2) оже-электронов в вероятность $3d^9 5p[{}^3P] \rightarrow (q_1 q_2[{}^3L_1]4s^{-1}4p^{-1}[{}^3P])^1 P$ -перехода (c)

Конечная конфигурация	Электронная пара (q_1, q_2)	Вероятность, мэВ	Процентное соотношение
$(q_1 q_2[{}^3S]4s^{-1}4p^{-1}[{}^3P])^1 P$	(s, s)	0.0005	0.01
	(p, p)	0.0112	0.31
	(d, d)	0.1585	4.39
	(f, f)	0.0052	0.14
$(q_1 q_2[{}^3P]4s^{-1}4p^{-1}[{}^3P])^1 P$	(p, p)	0.9393	26.03
	(d, d)	0.8070	22.36
	(f, f)	0.0106	0.29
$(q_1 q_2[{}^3D]4s^{-1}4p^{-1}[{}^3P])^1 P$	(s, d)	0.6151	17.04
	(p, p)	0.0245	0.68
	(d, d)	0.3109	8.61
	(p, f)	0.6746	18.69
	(d, g)	0.0266	0.74
	(f, f)	0.0067	0.19
	(f, h)	0.0185	0.51
$(q_1 q_2[{}^3L_1]4s^{-1}4p^{-1}[{}^3P])^1 P$		3.6092	100.00%

Таблица 4. Вклад различных пар (q_1, q_2) оже-электронов в вероятность $3d^9 5p[{}^1 P] \rightarrow (q_1 q_2[{}^1 P]4p^{-2}[{}^1 S])^1 P$ -перехода (d)

Конечная конфигурация	Электронная пара (q_1, q_2)	Вероятность, мэВ	Процентное соотношение
$(q_1 q_2[{}^1 P]4p^{-2}[{}^1 S])^1 P$	(s, p)	0.002	0.16
	(p, d)	0.888	69.65
	(d, f)	0.288	22.59
	(f, g)	0.070	5.49
	(g, h)	0.027	2.12
$(q_1 q_2[{}^1 P]4p^{-2}[{}^1 S])^1 P$		1.275	100.00%

Таблица 5. Вклад различных пар (q_1, q_2) оже-электронов в вероятность $3d^9 5p[{}^1 P] \rightarrow (q_1 q_2[{}^3 L_1]4p^{-2}[{}^3 P])^1 P$ -перехода (e)

Конечная конфигурация	Электронная пара (q_1, q_2)	Вероятность, мэВ	Процентное соотношение
$(q_1 q_2[{}^3 P]4p^{-2}[{}^3 P])^1 P$	(s, p)	0.0224	0.43
	(p, d)	0.5808	11.24
	(d, f)	1.0604	20.53
	(f, g)	0.0443	0.86
	(g, h)	0.0031	0.06
$(q_1 q_2[{}^3 D]4p^{-2}[{}^3 P])^1 P$	(p, d)	1.4487	28.04
	(d, f)	1.9455	37.66
	(f, g)	0.0583	1.13
$(q_1 q_2[{}^3 L_1]4p^{-2}[{}^3 P])^1 P$	(g, h)	0.0022	0.04
		5.1657	100.00%

Предположим, что то же самое процентное соотношение имеет место и в случае релаксации $3d_{3/2}^9 5p$ -резонанса. Тогда с учетом средне-статистической ширины получим среднюю вероятность ОДИ равной 19.58 ± 6 мэВ. Таким образом, полученное нами значение вероятности shakeoff 20.292 мэВ лежит в пределах точности экспериментальной оценки. Однако, как было отмечено во Введении кроме shakeoff к ОДИ относятся также spectator и shakeup double auger переходы. Однако можно утверждать, что эти процессы вносят менее существенный вклад в ОДИ, так что вероятность последней лишь не намного больше вероятности РШ перехода. Действительно, shakeup double auger процесс третьего порядка теории возмущений и поэтому имеет меньшую вероятность по сравнению с РШ — процессом второго порядка. И наконец, заметим, что удаление слабее связанного с ядром возбужденного электрона и одного из остовных (shakeoff) более вероятно, чем удаление обоих электронов из остова (spectator double auger). Обратимся теперь к работе [16], в которой в рамках того же формализма, что и в данной работе, были рассмотрены переходы a, b, c . Укажем, однако, на некоторые различия. Так, разница есть в аналитических выражениях для парциальных амплитуд (там, где это можно сравнить: напри-

Таблица 6. Вклад различных пар (q_1, q_2) оже-электронов в вероятность $3d^9 5p[{}^1 P] \rightarrow (q_1 q_2[{}^1 L_1]4p^{-2}[{}^1 D])^1 P$ -перехода (f)

Конечная конфигурация	Электронная пара (q_1, q_2)	Вероятность, мэВ	Процентное соотношение
$(q_1 q_2[{}^1 P]4p^{-2}[{}^1 D])^1 P$	(s, p)	0.074	2.04
	(p, d)	0.106	2.92
	(d, f)	0.162	4.47
	(f, g)	0.009	0.25
	(g, h)	0.013	0.36
$(q_1 q_2[{}^1 D]4p^{-2}[{}^1 D])^1 P$	(p, d)	0.820	22.61
	(d, f)	0.254	7.00
	(f, g)	0.014	0.39
	(g, h)	0.001	0.03
$(q_1 q_2[{}^1 F]4p^{-2}[{}^1 D])^1 P$	(s, f)	0.135	3.72
	(p, d)	0.601	16.57
	(p, g)	0.346	9.54
	(d, f)	1.026	28.29
	(d, h)	0.029	0.80
	(f, g)	0.037	1.02
$(q_1 q_2[{}^1 L_1]4p^{-2}[{}^1 D])^1 P$		3.627	100.00%

Таблица 7. Вклад переходов $a-f$ в полную вероятность shakeoff распада $3d^9 5p$ -состояния криптона

Конечный двукратный ион Kr^{++}	Вероятность, мэВ	Процентное соотношение
$(a)4s^{-2}[{}^1 S]$	1.276	6.29
$(b)4s^{-1}4p^{-1}[{}^1 P]$	5.339	26.31
$(c)4s^{-1}4p^{-1}[{}^3 P]$	3.609	17.79
$(d)4p^{-2}[{}^1 S]$	1.275	6.28
$(e)4p^{-2}[{}^3 P]$	5.166	25.46
$(f)4p^{-2}[{}^1 D]$	3.627	17.87
Итого	20.292	100.00%

мер, M_1 из (7) настоящей работы и A.1 из [16]), что влечет за собой несоответствие и в численных результатах. Представленные здесь нами формулы были тестированы несколькими способами, что дает нам основания настаивать на их правильности. Полученное нами значение вероятности перехода 1.276 мэВ (a) больше значения 0.56 мэВ работы [16]. Однако для переходов b, c наши значения 5.339 (b) и 3.609 мэВ (c) (табл. 6) меньше соответствующих значений 13.9893 и 7.3061 мэВ в [16]. Это связано с тем, что в работе [16] было обнаружено обращение в нуль энергетического знаменателя, входящего в выражения (7) для парциальных амплитуд вероятности shakeoff перехода, ведущее к появлению пиков, усложняющих вид непрерывных U -образных

дифференциальных функций распределения вероятности РШ перехода. Площадь по этим пикам значительна и приводит к упомянутому различию в значениях интегральной вероятностей для переходов в $4s^{-1}4p^{-1}[1P]$ - (b), и $4s^{-1}4p^{-1}[3P]$ -ионы Kr^{++} (c). Мы нашли, что энергетический знаменатель может исчезать лишь при таком соотношении энергий между вылетающими электронами, что их суммарная энергия превышает энергию данного перехода. Это связано с тем, что знаменатель имеет вид $E_{klmn} = \varepsilon_k + \varepsilon_l - \varepsilon_m - \varepsilon_n$, где ε_i — хартри-фоковские одночастичные энергии, а не $E_i - E_k$, где E_i, E_k — точные энергии начального и промежуточного состояний. Последний знаменатель обращается в нуль в случае реального процесса, когда промежуточное состояние $|k\rangle$ не виртуальное, а реальное, фиксируемое в эксперименте. Таким образом, с выполнением условия $E_{klmn} \neq 0$, что является следствием определения shakeoff как одношагового процесса, при котором оба оже-электрона покидают атом одновременно, отпадает необходимость во введении двухступенчатого механизма. Изучение двухступенчатых процессов требует введения промежуточного состояния Kr^+ определенного терма, что ведет к пересмотру теории, развитой в разделе 1. Таким образом, двухступенчатые переходы должны быть предметом отдельного рассмотрения. Как следствие допущенных неточностей в [16] было получено, что пики, соответствующие выходу электронов на первом и втором этапе, имеют одинаковую высоту, хотя экспериментаторы [15, 17] связывают появление каждого из пиков в спектре с разными процессами.

Заключение

Нестационарная нерелятивистская теория возмущений по остаточному взаимодействию для атомов с заполненными оболочками была применена к теоретическому изучению shakeoff распада резонансно возбужденного состояния дырка-частица. В приближении LS -связи было получено аналитическое выражение для вероятности РШ, неявно содержащее в себе правила отбора по орбитальным и спиновым моментам участвующих частиц. Вычисления были проведены для shakeoff распада $3d^9 5p$ -состояния атома Kr . Полученное значение для полной вероятности РШ процесса хорошо согласуется с экспериментальными данными [15]. Форма полученной дифференциальной функции распределения вероятности объяснила некоторые черты, присущие непрерывному фону, наблюдаемому в экспериментальном электронном спектре. В частности, было объяснено возрастание непрерывного фона в области низких кинетических энергий оже-электронов. В дальнейшем мы планируем провести аналогичные вычисления для shakeoff распада $3d^9 6p$ -резонанса в Kr с тем, чтобы проследить, как будет изменяться вероятность РШ с увеличением главного квантового числа возбужденного электрона. Кроме того, представляет интерес изучение других процессов, вносящих вклад в одношаговую двойную ионизацию, а также двухступенчатых процессов, ведущих к образованию двухкратных ионов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 93-02-16017) и фонда Сороса.

- [1] *Eberhardt W., Kalkhoffen G., Kunz C.* // Phys. Rev. Lett. 1978. Vol. 41. P. 156-159.
 - [2] *Aksela H., Aksela S., Pulkkinen H. et al.* // Phys. Rev. A. 1986. Vol. 33. N 6. P. 3876-3884.
 - [3] *Becker U., Prescher T., Schmidt E. et al.* // Phys. Rev. A. 1986. Vol. 33. P. 3891-3899.
 - [4] *Lindle D.W., Heimann P.A., Ferrett T.A. et al.* // Phys. Rev. A. 1987. Vol. 35. N 11. P. 4605-4610.
 - [5] *Holland D.M.P., Codling K., West J.B. et al.* // J. Phys. B. 1979. Vol. 12. P. 2465-2484.
 - [6] *Heimann P.A., Lindle D.W., Ferrett T.A. et al.* // J. Phys. B. 1987. Vol. 20. P. 5005-5022.
 - [7] *Hayaishi T., Murakami E., Yagishita A. et al.* // J. Phys. B. 1988. Vol. 21. P. 3203-3209.
 - [8] *Aksela H., Aksela S., Pulkkinen H. et al.* // Phys. Rev. A. 1984. Vol. 30. P. 2456-2461.
 - [9] *Aksela H., Aksela S., Pulkkinen H. et al.* // Phys. Rev. A. 1986. Vol. 33. P. 3867-3875.
 - [10] *Hayaishi T., Morioka Y., Kageyama Y. et al.* // J. Phys. B. 1984. Vol. 17. P. 3511-3527.
 - [11] *Hayaishi T., Yagishita A., Murakami E. et al.* // J. Phys. B. 1990. Vol. 23. P. 1633-1639.
 - [12] *Cubric D., Wills A.A., Comer J. et al.* // J. Phys. B. 1992. Vol. 25. P. 5069-5083.
 - [13] *Aksela H., Aksela S., Mantykenntta* // Phys. Scripta. 1992. Vol. T41. P. 113-118.
 - [14] *Aksela H., Aksela S., Pulkkinen H. et al.* // Phys. Rev. A. 1989. Vol. 40. P. 6275-6280.
 - [15] *Lablanquie P., Morin P.* // J. Phys. B. 1991. Vol. 24. P. 4349-4362.
 - [16] *Amusia M.Ya., Kilin V.A., Ehresmann A. et al.* // J. Phys. B. 1993. Vol. 26. P. 1281-1300.
 - [17] *Von Raven E., Mayer M., Pahler M. et al.* // J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 1990. Vol. 52. P. 677-688.
 - [18] *Starace A.F.* Theory of atomic photoionization. Berlin: Springer, 1980. 121 p.
 - [19] *Варшалович Д.А., Москалев А.Н., Херсонский В.К.* Квантовая теория углового момента. Л.: Наука, 1975. 428 с.
 - [20] *Чернышева Л.В., Амусья М.Я.* Автоматизированная система для исследования атомной структуры. Л.: Наука, 1983. 36 с.
 - [21] *King G.C., Tronc M., Frank H. et al.* // J. Phys. B. 1977. Vol. 10. N 12. P. 2479-2495.
-