

01; 02

© 1990 г.

РОЛЬ МЕЖОБОЛОЧЕЧНЫХ КОРРЕЛЯЦИЙ В ФОТОИОНИЗАЦИИ ВОЗБУЖДЕННЫХ АТОМОВ И ИОНОВ

Н. Б. Авдоница, М. Я. Амусья

Исследованы проявления взаимодействия внешнего возбужденного электрона с внутренними оболочками атомного остова в процессе фотоионизации. Рассмотрены три первых иона изоэлектронной последовательности Cs ($\dots 5s^2, 5p^6, n l^1$) с предварительно возбужденными на $n l$ уровень валентными электронами. Это дало возможность проследить за изменением основных характеристик процесса как с ростом степени ионизации атома, так и с увеличением главных квантовых чисел возбужденных состояний. Получены полные сечения фотоионизации и угловые распределения фотоэлектронов.

Введение

В данной работе проведено исследование проявлений взаимодействия внешнего возбужденного электрона с внутренними оболочками атомного остова в процессе фотоионизации. Для этого были рассмотрены первые три иона изоэлектронной последовательности Cs* ($\dots 5s^2, 5p^6, n l^1$) с предварительно возбужденными на $n l$ -уровень валентными электронами. Это дало возможность проследить за изменением сечений фотоионизации как с ростом степени ионизации атома, так и с увеличением главных квантовых чисел n возбужденных состояний. В работе получены полные сечения фотоионизации и угловые распределения фотоэлектронов для различных значений $n < 10$. Оказалось, что межоболочечное взаимодействие существенно изменяет значения этих сечений в широкой области спектра вблизи порогов ионизации внутренних атомных оболочек. Сравнение с расчетами в одночастичном приближении показало, что учет взаимодействия с электронами остова приводит к возникновению в сечениях фотоионизации дополнительных максимумов, а также к существенному изменению угловых распределений фотоэлектронов. В области энергий возбуждения до порога ионизации внутренних атомных оболочек роль межоболочечного взаимодействия даже значительней, чем при фотоионизации тех же атомов в основном состоянии. Приведенные выше особенности сечений сохраняются с ростом главного квантового числа возбужденного состояния во всяком случае для не слишком больших n (не ридберговские состояния). С ростом зарядности ионов Z_i происходит смещение максимумов в сторону меньших энергий фотоэлектрона.

Для возбужденных атомов характерны большие пространственные и энергетические интервалы, отделяющие возбужденный электрон от остальных атомных электронов. С ростом главного квантового числа возбужденного состояния радиус орбиты внешнего электрона быстро нарастает. Поэтому сильно возбужденный электрон в начальном и конечном состоянии после ионизации находится в основном под действием кулоновского поля соответствующего иона. Однако, как было показано ранее (см., например, [1-10]), сечения фотоионизации многоэлектронного атома как количественно, так и качественно сильно отличаются от водородоподобных. Вместо монотонного кулоновского убывания для этих сечений характерно наличие многократных минимумов, связанных с обращением в нуль парциальных амплитуд переходов. Сечения быстро убывают сразу за порогом фотоионизации, т. е. при сравнительно небольших значениях энергий

ионизирующего излучения. Поэтому здесь на фоне малых сечений основных переходов особенно большой становится роль взаимодействия фотоэлектрона с многоэлектронными внутренними оболочками, возбуждение которых как бы раскачивает самосогласованное поле атома, приводя к ионизации внешнего электрона. Последнее подтверждается и результатами эксперимента [11] по фотоионизации возбужденного атома Ba^* , в сечении которого за порогом ионизации $4d^{10}$ оболочки обнаружен максимум. Теоретические расчеты, проведенные в [10] для ионов возбужденного углерода и в [11] для Ba^* , дают основания полагать, что подобные максимумы могут возникать за счет возбуждения электронов остова. В данной работе показано, что межоболочечное взаимодействие внутренних электронов с возбужденными валентными электронами Cs^* , Ba^{**} и La^{***} приводит к появлению не только одного, но и двух максимумов в полных сечениях фотоионизации последних. Причем в ряде случаев эти максимумы лежат ниже порога возбуждения соответствующей внутренней атомной оболочки. Расчеты сечений фотоионизации производились в данной работе в приближении Хартри—Фока, а учет межоболочечного взаимодействия — в рамках приближения случайных фаз с обменом ПСФО [12]. Исходные состояния возбужденного Cs^* и ионов Ba^{**} и La^{***} рассмотрены двух типов: n^2S и n^2D с полностью заполненными оболочками по $5p^6$ -подоболочку включительно. Корреляционное взаимодействие учтено с $4d^{10}$ -, $5s^2$ - и $5p^6$ -подоболочками.

1. Сечения фотоионизации рассчитывались в дипольном приближении по взаимодействию с электромагнитным полем. В атомной системе единиц

$$\sigma_{nl}^r(\omega) = 4\pi^2\alpha\omega |e \langle K_e | \mathbf{r} | K_i \rangle|^2 \quad (1)$$

или

$$\sigma_{nl}^v(\omega) = \frac{4\pi^2\alpha}{\omega} |e \langle K_e | \nabla | K_i \rangle|^2. \quad (2)$$

Здесь ω — энергия ионизирующего кванта, e — вектор поляризуемости, $\alpha = =1/c \approx 1/137$. Начальное состояние K_i определяется главным квантовым числом n и орбитальным l , а конечное K_e — энергией $\varepsilon = \omega - I_n$ (I_n — потенциал ионизации состояния K_i) и орбитальным моментом $l_1 = l + 1$ или $l_1 = l - 1$. Оператор дипольного взаимодействия определяется в форме длины (r -форма) и в форме скорости (v -форма), что приводит, вообще говоря, при их вычислении в приближении Хартри—Фока к различным результатам для сечения σ_{nl} . Это различие снимается, если вычисления производить в ПСФО [12]. Аналитическое выражение для амплитуды межоболочечного взаимодействия с переходом возбужденного электрона в состояние непрерывного спектра K_e под действием внешнего электромагнитного поля есть

$$\langle K_e | D | K_i \rangle = \langle K_e | \hat{d} | K_i \rangle + \sum_{\substack{K_m \geq F \\ K_n \leq F}} - \sum_{\substack{K_n \geq F \\ K_m \leq F}} \langle K_m | D | K_n \rangle \frac{\langle K_n K_e | U | K_m K_i \rangle}{\omega - E_m + E_n + i\delta}, \quad (3)$$

где E_m — энергия электрона в K_m -состоянии; $\langle K_e | \hat{d} | K_i \rangle$ — матричный элемент оператора дипольного взаимодействия в приближении Хартри—Фока, вычисленный в r - или v -формах.

Матричный элемент кулоновского взаимодействия электронов одной или различных подоболочек $\langle K_n K_e | U | K_m K_i \rangle$ есть сумма прямого и обменного матричных элементов. В сумме по $K \leq F$ учитываются состояния, соответствующие дырке в каждой из рассматриваемых подоболочек, взаимодействующих с возбужденным электроном. Состояния $K > F$ включают в себя как свободные дискретные уровни энергии, так и непрерывный спектр, по которому в (3) происходит интегрирование.

Одноэлектронные волновые функции возбужденного электрона рассчитывались в данной работе в приближении Хартри—Фока одновременно с функциями остова. Для сохранения сферической симметрии самосогласованного поля возбужденного атома коэффициенты в уравнениях для возбужденных волновых

функций усреднялись по проекциям их углового момента. Волновые функции фотоэлектрона вычислялись в поле замороженного остова иона.

2. Результаты расчетов для возбужденных $7s$ - и $8s$ -состояний атома Cs^* представлены на рис. 1. Приведены сечения σ_{ns} переходов, рассчитанные в приближении Хартри—Фока (r — форма), а также в ПСФО с учетом взаимодействия электрона с внешними $5s^2$ - и $5p^6$ -подоболочками кора. Как показал расчет, взаимодействие с $5s^2$ -электронами практически не меняет значений σ_{ns} . Пренебрежимо мал и вклад $5p \rightarrow \epsilon s$ переходов, в то время как роль $5p \rightarrow \epsilon d$ возбужденной весьма значительна. Особенно сильны переходы в дискретный спектр, так что в отличие от случая нейтральных атомов изменение сечений происходит в более широкой области энергий и начинается задолго до порога ионизации $5p$ -электронов. Из рис. 1 видно, что в ПСФО почти в 2 раза увеличился низкоэнергетический максимум в сечениях фотоионизации по сравнению с хартри-фоковским случаем. Кроме того, появились и новые особенности при $\omega \geq I_{5p}$.

Сечения σ_{7s} и σ_{8s} в приближении Хартри—Фока качественно сходны. Однако учет межоболочечных корреляций по-разному сказывается на фотоионизации возбужденных состояний с $n=7$ и 8. Возрастание сечений σ_{7s} начинается раньше, чем σ_{8s} , а затем быстро спадает вблизи порога. Здесь реальная часть амплитуды переходов $7s \rightarrow \epsilon p$ обращается в нуль, а сечение фотоионизации $7s$

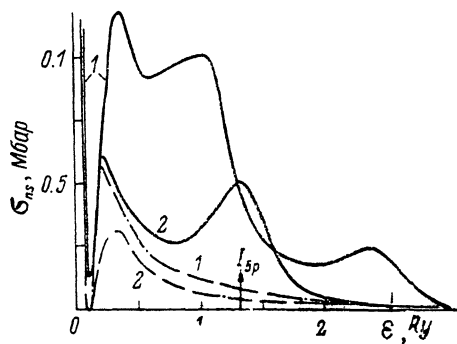


Рис. 1. Сечения фотоионизации возбужденных $7s$ - (1) и $8s$ -состояний Cs^* (2).

Сплошные линии — расчеты, полученные в приближении ПСФО с учетом $5p \rightarrow \epsilon d$ переходов, штрих пунктир — одночастичные расчеты.

электрона имеет минимум. Таким образом, мы имеем двукратный максимум в σ_{7s} на пороге возбуждения $5p$ -оболочки. В сечении σ_{8s} межоболочечные корреляции сказываются в появлении только одного максимума.

Различие σ_{7s} и σ_{8s} в ПСФО можно объяснить следующим образом. Одночастичные волновые функции возбужденных $7s$ - и $8s$ -состояний, а также состояний непрерывного спектра на малых расстояниях практически идентичны и существенно различаются лишь вдали от ядра атома (см. также [13]). В приближении Хартри—Фока основную роль в процессе фотоионизации играет внутренняя область атомного потенциала, где волновые функции, а следовательно, и матричные элементы переходов мало зависят от n . Однако межоболочечное взаимодействие сильно изменяет эффективное самосогласованное поле атома, приводя к образованию в нем корреляционных барьеров [12]. В этом случае расстояния, далекие от ядра, также будут давать вклад в процесс фотоионизации и с изменением n сечения могут значительно отличаться друг от друга.

Другой причиной зависимости вклада межоболочечных корреляций в сечения фотоионизации от главного квантового числа может быть увеличивающийся с n энергетический разрыв между уровнями внешней возбужденной и внутренними оболочками атома. При больших n взаимодействие этих оболочек с валентным электроном ослабевает и отличие результатов, полученных в ПСФО, от хартри-фоковских уменьшается.

3. Фотоионизация n^2D -состояний Cs^* с учетом взаимодействия внешнего возбужденного электрона с $5s^2$ - и $5p^6$ -оболочками подробно исследована в [6]. Межоболочечные корреляции оказались в этом случае далеко не столь значительными, как при ионизации n^2D -состояний.

Качественно вблизи порогов фотоионизации возбужденных состояний поведение сечений σ_{ns} и σ_{nd} в приближении Хартри—Фока одинаково: для них характерно быстрое убывание на пороге, а затем глубокий минимум и новый подъем. Однако природа этих особенностей различна. В случае n^2S -состояний — это обычный минимум Купера, имеющийся и при фотоионизации валентного

электрона основного состояния Cs. Минимум же в σ_{nd} возникает лишь при фотоионизации возбужденных электронов, что связано с движением этих электронов в эффективном поле, имеющем вид двух кулоновских ям, разделенных центробежным барьером [14]. В обеих ямах имеются свои энергетические уровни, причем во внешней яме эти уровни можно приближенно считать кулоновскими. Волновые функции фотоэлектрона при малых энергиях в основном локализованы во внешней яме, а волновые функции возбужденного электрона основного состояния — во внутренней, что приводит к малому их перекрытию и, как следствие, к уменьшению сечения фотоионизации. Однако если при определенной энергии фотона фотоэлектрон находится в состоянии непрерывного спектра кулоновской внешней ямы, энергетически близком к дискретному уровню во внутренней яме, то волновые функции делокализуются и вероятность прохождения частиц через барьер резко возрастает. Деформация эффективного потенциала, возникающая в рамках ПСФО, по сравнению с одноэлектронной картиной изменяет, конечно, сечения фотоионизации, но сохраняет его резонансный характер. Учет переходов $5p \rightarrow \epsilon d$ и $5p \rightarrow \epsilon s$, порог которых лежит как раз в зоне минимума, приводит к небольшому подъему сечения фотоионизации и общему его сдвигу в область меньших энергий поглощаемого кванта [6].

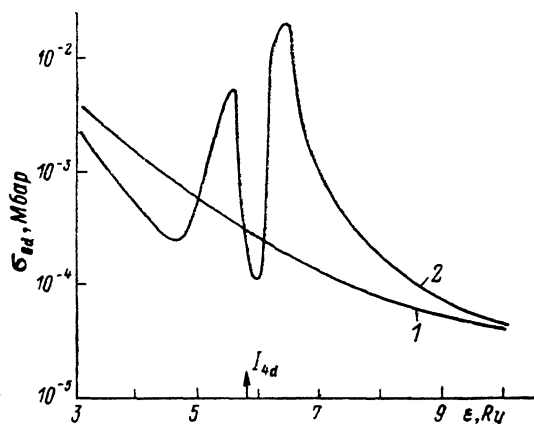


Рис. 2. Сечение фотоионизации $6d$ -состояния Cs^* .

1 — в одночастичном приближении, 2 — в ПСФО с учетом переходов из $4d^{10}$ -подоболочки.

Значительно сильнее проявляется при фотоионизации nd электронов взаимодействие с $4d^{10}$ -оболочкой (рис. 2). Сечение основного $nd \rightarrow \epsilon f$ перехода здесь мало, так как при энергии $\epsilon \approx 9.4$ Ry в приближении Хартри—Фока его одночастичные матричные элементы проходят через нуль. С учетом $nd \rightarrow \epsilon p$ переходов сечение σ_{nd} , оставаясь незначительным по величине, сглаживается, образуя небольшой минимум Купера. На фоне этого малого одночастичного сечения межоболочечные корреляции дают особенно заметный вклад. В результате взаимодействия с $4d$ -подоболочкой, так же как и в случае сечений фотоионизации n^2S -состояний, существенное изменение претерпевает допороговая область виртуальных возбуждений $4d$ -электронов, где появляется максимум. Второй мощный максимум находится за порогом I_{4d} . Существование этого запорогового максимума подтверждается в экспериментах по фотоионизации $5d$ -состояний возбужденного Ba^* [11]. В допороговой области экспериментальных точек недостаточно, чтобы достоверно судить о наличии там каких-либо особенностей сечения. Однако приведенный в [11] теоретический расчет, так же как и для Cs^* в нашей работе, дает два максимума для энергий фотона, близких к порогу ионизации $4d^{10}$ -оболочки.

4. С увеличением зарядности ионов Z_i изоэлектронного ряда Cs^* возрастает роль статического кулоновского взаимодействия фотоэлектронов с остовом атома. Это приводит к увеличению как энергий связи электронов внутренних оболочек, так и потенциала ионизации внешнего возбужденного электрона. Однако изменения энергий связи наружного и внутренних электронов различны. Для возбужденного слабосвязанного электрона это изменение по абсолютной величине незначительно. Оно гораздо меньше, чем увеличение энергий связи электронов остова. В результате с ростом Z_i электроны внешней и внутренних оболочек энергетически раздвигаются. Все вышесказанное должно было бы уменьшить относительную роль межэлектронного взаимодействия. Именно так и происходит в области за порогом $\epsilon > I_{4d}$. Однако ниже порога $4d^{10}$ -оболочки межоболочечные корреляции не уменьшаются, так как с углублением эффектив-

ного потенциала максимум сил осцилляторов сдвигается в область дискретных возбуждений. На рис. 3 для ионов Cs^* , Ba^{++} и La^{+++} приведены отношения сечений фотоионизации возбужденных электронов в ПСФО к $\sigma_{6d}^{X,F}$, полученному в одноэлектронном приближении, в зависимости от разности энергий $(\epsilon - I_{4d})$ (этим учитывается сдвиг потенциалов ионизации I_{4d} в спектре фотоэлектронов

в сторону больших ϵ для различных ионов). Видно, что основные особенности, связанные с межоболочечным взаимодействием, смещаются с ростом зарядности иона Z_i и заряда ядра Z в область дискретного спектра переходов из $4d^{10}$ -обо-

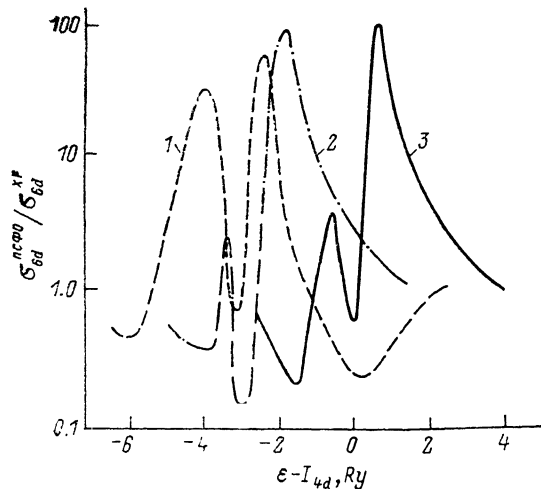


Рис. 3. Отношения сечений фотоионизации возбужденных $6d$ -состояний, вычисленных в ПСФО с учетом взаимодействия с $4d^{10}$ -подоболочкой, к сечениям, полученным в приближении Хартри-Фока.

1 — La^{+++} , 2 — Ba^{++} , 3 — Cs^* ; I_{4d} — потенциал ионизации $4d$ -подоболочки соответствующего элемента.

лочки. Максимумы в отношении $\sigma_{6d}^{ПСФО} / \sigma_{6d}^{X,F}$ на рис. 3 связаны с осцилляциями матричных элементов $6d \rightarrow \epsilon f$ переходов, вносящих основной вклад в сечение фотоионизации возбужденных nd -состояний. Вместо одного обращения в нуль при одночастичном рассмотрении в ПСФО с учетом $4d^{10}$ -оболочки реальная часть амплитуды $6d \rightarrow \epsilon f$ переходов приобретает два нуля и два максимума. В области

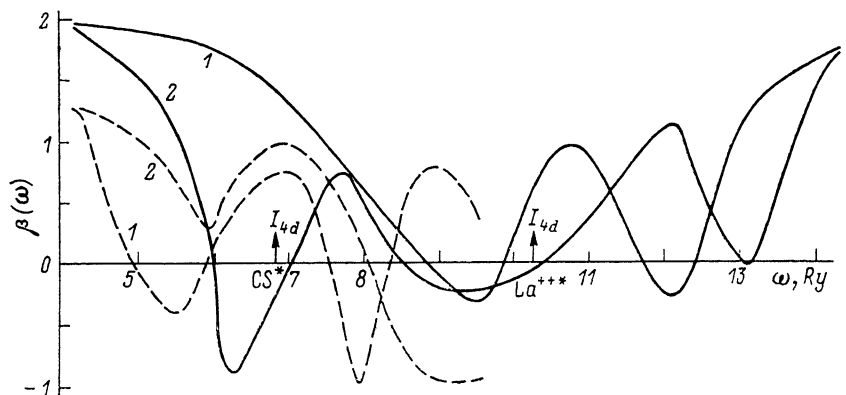


Рис. 4. Параметры угловой анизотропии электронов, полученных при фотоионизации возбужденных $6d$ -состояний Cs^* (сплошные кривые) и La^{+++} (пунктир).

1, 2 — то же, что и на рис. 2.

второго из этих максимумов достигает своей наибольшей величины и мнимая часть амплитуды, усиливая особенность в сечении.

С ростом главного квантового числа n ($n \leq 10$) возбужденных состояний La^{+++} зависимость сечений σ_{nd} от разности $\epsilon - I_{4d}$ меняется крайне слабо. Очевидно, на фоне сильного кулоновского потенциала притяжения не образуется корреляционного барьера, упомянутого выше при рассмотрении n^2S -состояний Cs^* , и матричные элементы переходов из состояний с различными n мало отличаются друг от друга. Кроме этого, и область интересующих нас энергий фотоэлектронов в случае взаимодействия nd -электронов с оболочкой $4d^{10}$ значительно выше, чем при фотоионизации возбужденных ns -состояний с учетом переходов из $5p^6$ -оболочки.

5. Угловые распределения фотоэлектронов дают более подробную информацию о характере взаимодействия электронов в атоме, чем полные сечения фотоионизации. Для неполяризованного излучения они определяются выражением [12]

$$\frac{d\sigma_{nl}}{d\Omega} = \frac{\sigma_{nl}(\omega)}{4\pi} \left[1 - \frac{1}{2} \beta_{nl}(\omega) P_2(\cos \theta) \right], \quad (4)$$

где $\sigma_{nl}(\omega)$ — полное сечение фотоионизации электронов nl -оболочки, $P_2(\cos \theta)$ — полином Лежандра второго рода, $d\Omega$ — элемент телесного угла вылета фотоэлектрона.

Параметр угловой анизотропии $\beta_{nl}(\omega)$ выражается через дипольные матричные элементы $D_{l\pm 1}$ и $\delta_{l\pm 1}$ — фазы рассеяния фотоэлектронов с угловыми моментами $l \pm 1$

$$\beta_{nl}(\omega) = \frac{1}{(2l+1)(|D_{l-1}|^2 + |D_{l+1}|^2)} \left\{ (l-1)|D_{l-1}|^2 + (l+2)|D_{l+1}|^2 + 6\sqrt{l(l+1)} \operatorname{Re}[D_{l+1}D_{l-1}^* \exp i(\delta_{l+1} - \delta_{l-1})] \right\}. \quad (5)$$

Матричные элементы $D_{l\pm 1}$ в ПСФО, определяющиеся формулой (3), существенно отличаются от вычисленных в приближении Хартри—Фока, что приводит к качественным и количественным изменениям в поведении зависимости $\beta_{nl}(\omega)$.

На рис. 4 приведены значения $\beta_{\delta d}(\omega)$ для Cs^* и La^{++*} . Видно, что изменения, внесенные в параметр угловой анизотропии с учетом переходов из $4d^{l^0}$ -оболочки, существенны в широкой области энергий переданного кванта ω . В случае La^{++*} отличие $\beta_{\delta d}$ в ПСФО от одночастичного проявляется задолго до порога $4d^{l^0}$ -оболочки.

Заключение

На основании проведенных расчетов можно сделать следующие выводы о роли межоболочечного взаимодействия в процессах фотоионизации возбужденных атомов и ионов.

1. Оно приводит к существенному изменению в сечениях фотоионизации как нейтральных возбужденных атомов, так и ионов в широкой области энергий вблизи порогов ионизации внутренних атомных подоболочек. Сильное влияние оказывают дискретные возбуждения этих подоболочек.

2. Рост главных квантовых чисел возбужденных состояний не уменьшает роли межоболочечных корреляций, хотя в ряде случаев и меняет вид кривых зависимости сечений фотоионизации от энергии фотона. В работе рассмотрены $n \leq 10$, но ясно, что ситуация не изменится и при $n > 10$. Возможно, однако, что при очень больших значениях n данный вывод работы будет несправедлив.

3. С увеличением потенциальной ямы, в которой движется возбужденный электрон, с ростом зарядности иона и одновременно заряда ядра происходит сдвиг максимумов, возникающих при учете межоболочечного взаимодействия, в область дискретных возбуждений рассматриваемой подоболочки.

4. Изменения угловых распределений фотоэлектронов за счет межоболочечных корреляций проявляются в широкой области энергий поглощающего кванта. В зависимости параметра угловой анизотропии от частоты излучения появляются дополнительные по сравнению с одночастичным случаем осцилляции.

Результаты данной работы, продемонстрировавшие сильную чувствительность сечений фотоионизации возбужденных состояний к изменению потенциала вследствие корреляционного взаимодействия внешнего электрона с электронами внутренних оболочек, делают желательным экспериментальное изучение основных характеристик рассматриваемого процесса.

Список литературы

- [1] Msezane A., Manson S. T. // Phys. Rev. Lett. 1975. Vol. 35. N 6. P. 364—366.
- [2] Девдариани А. З., Ключаров А. Н. // ЖПС. 1979. Т. 30. № 2. С. 197—212.
- [3] Амусья М. Я., Ли И. С., Шефтель С. И. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1977. Т. 4. № 6. С. 2530—2536.

- [4] *Msezane A., Manson S. T.* // Phys. Rev. Lett. 1982. Vol. 48. N 7. P. 473—475.
- [5] *Lahiri J., Manson S. T.* // Phys. Rev. Lett. 1982. Vol. 48. N 9. P. 614—616.
- [6] *Avdonina N. B., Amusia M. Ya.* // J. Phys. 1983. Vol. B16. N 18. P. L543—L545.
- [7] *Bizau J. M., Gerard P., Wuilleumier F. J., Wendin G.* // Phys. Rev. Lett. 1984. Vol. 53. N 22. P. 2083—2085.
- [8] *Goldberg J. B., Pratt R. H.* // Phys. Rev. A. 1987. Vol. 36. N 5. P. 2108—2111.
- [9] *Авдонина Н. Б., Амуся М. Я.* // Опт. и спектр. 1989. Т. 66. Вып. 5. С. 1141—1147.
- [10] *Seaton M. J.* // J. Phys. 1987. Vol. B20. N 23. P. 6409—6429.
- [11] *Bizau J. M., Cubaynes D., Carre B. et al.* // Proc. of XIV ICPEAC. 1985. P. 7—8.
- [12] *Амуся М. Я.* Атомный фотоэффект. М.: Наука, 1987. 272 с.
- [13] *Wang M. S., Pratt R. H.* // Phys. Rev. 1984. Vol. A 29. N 1. P. 174—182.
- [14] *Goerpert-Mayer M.* // Phys. Rev. 1941. Vol. 60. N 3. P. 184—187.

Ленинградский технологический институт
холодильной промышленности

Поступило в Редакцию
2 февраля 1989 г.

