

01; 02

ОЖЕ-ПЕРЕХОДЫ НА  $2p\pi$ -ОРБИТАЛЬ В КВАЗИМОЛЕКУЛЕ  $\text{Ne}-\text{Ne}^+$ 

Л. М. Кишиневский, Б. Г. Краков, Э. С. Парилис

Развит метод расчета автоионизационных ширин многократно возбужденных многоэлектронных квазимолекул на основе волновых функций эффективного гамильтониана Никулина—Гузиной. Расчеты выполнены для  $2p\pi$ -вакансии квазимолекулы  $\text{Ne}_2^+$  в интервале межъядерных расстояний 0.1—1 а. е. Частота оже-переходов на эту вакансию растет с раздвижением ядер, достигая при  $R \approx 0.4a_0$  величины  $2 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$ .

## Введение

Два атома, приблизившиеся друг к другу в процессе жесткого атомного столкновения, представляют собой квазимолекулу. Как правило, такая квазимолекула сильно возбуждена, энергия ее возбуждения лежит в континууме и возможен ее автоионизационный (или оже-) распад.

В последние годы в работах В. В. Афросимова с сотрудниками на основе методики совпадений была разработана экспериментальная спектроскопия квазимолекулы, в том числе спектроскопия квазимолекулярных автоионизационных состояний [1, 2]. Для извлечения данных об энергиях и ширинах автоионизационных термов из энергетических спектров эмиттированных электронов в этих работах используется приближение Эйри [3]. В рамках этого приближения предполагаются модельные зависимости энергий и ширин термов от межъядерного расстояния  $R$ . В связи с этим представляет интерес прямой расчет энергий автоионизационных состояний и частот от распада и сравнение результатов расчета с данными, извлеченными из эксперимента.

Уже ранние теоретические исследования простейших квазимолекул [4]  $\text{HeLi}^{3+}$ ,  $\text{HeBe}^{4+}$ , состоящих из двух ядер и двух электронов, показали, что частоты оже-переходов в квазимолекуле могут резко, на порядок и более, превышать атомные оже-частоты и составлять  $10^{15} \text{ с}^{-1}$  и более. Детальные исследования ряда автоионизационных состояний простейших квазимолекул  $\text{HeH}^+$ ,  $\text{HeBe}^{4+}$ ,  $\text{HeC}^{6+}$  [5-7], а также  $\text{H}_2$  [8] и  $\text{H}_2^+$  [9] подтвердили этот вывод. Исследования [5-9] основаны на сложных многоконфигурационных расчетах, требующих больших затрат машинного времени. При переходе к многоэлектронным квазимолекулам детальные расчеты сильно затруднены. Поэтому представляется ценным развитие менее строгих и точных, но более простых с вычислительной точки зрения методов расчета автоионизационных состояний.

К их числу относится метод эффективного потенциала для многоэлектронных квазимолекул, развитый В. К. Никулиным [10, 11], позволивший получить волновые функции и термы для ряда квазимолекул.

В настоящей работе развита методика расчета оже-ширин автоионизационных термов и получены частоты оже-распадов ряда автоионизационных состояний квазимолекулы  $\text{Ne}_2^+$  с  $2p\pi$ -вакансией.

Для расчета одноэлектронных адиабатических функций дискретного спектра использовался метод эффективного потенциала [10, 11]. Достоинством этого метода является то, что эффективный одноэлектронный потенциал

$$V_{\text{эфф}}^i = -\frac{2Z_1 - a_1 + b_1}{r_1} - \frac{2Z_2 - a_1 - b_1}{r_2} + \frac{\bar{a}_1}{r_1 r_2} + \frac{R a_0}{r_1 r_2} + \frac{b_2 (r_1 - r_2)^2}{R r_1 r_2} \quad (1)$$

допускает разделение переменных в уравнении Шредингера в вытянутых сфероидальных координатах, что сводит задачу к известной одноэлектронной двух-центральной задаче, и одинаково просто определяются энергии и волновые функции основного и возбужденных состояний. Здесь  $a_0, a_1, \bar{a}_1, b_1, b_2$  — параметры потенциала,  $Z_1$  и  $Z_2$  — заряды ядер,  $r_1$  и  $r_2$  — расстояние электрона от этих ядер.

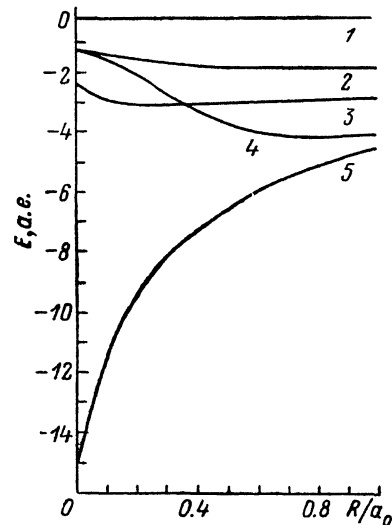


Рис. 1. Энергии термов квазимолекулы  $\text{Ne}_2^+$ .

1 —  $4f\sigma$ , 2 —  $2d\pi$ , 3 —  $3p\sigma$ , 4 —  $3d\sigma$ , 5 —  $2p\pi$ .

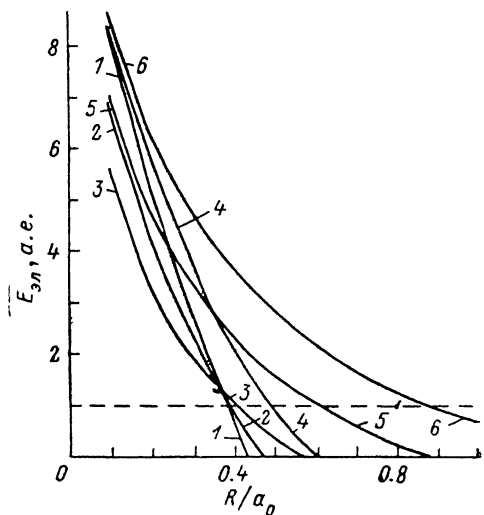


Рис. 2. Энергии оже-электронов для переходов на  $2p\pi$ -вакансию из различных состояний.

1 —  $3d\sigma^2$ , 2 —  $3p\sigma 3d\sigma$ , 3 —  $3p\sigma^2$ , 4 —  $3d\sigma 3d\pi$ , 5 —  $3p\sigma 3d\pi$ , 6 —  $3d\pi^2$ .

Начальное состояние квазимолекулы  $\text{Ne}_2^+$  с  $2p\pi$ -вакансией может быть описано конфигурацией  ${}^2\Pi_u(1s\sigma_g^2 2s\sigma_g^2 2p\sigma_u^2 2p\pi_u^3 3p\sigma_u^2 3d\sigma_g^2 3d\pi_u^4 4f\sigma_u^2)$ . Волновую функцию  $\Psi_i$  этого начального состояния запишем в виде антисимметризованного произведения одноэлектронных орбиталей (или детерминанта Слэтера)

$$\Psi_i = \hat{A} \prod_j \varphi_j(r_j). \quad (2)$$

Рассматриваемое состояние является многократно возбужденным. Оже-переходы на  $2p\pi$ -вакансию возможны с участием любой пары электронов (например,  $l$ -го и  $m$ -го) из числа десяти возбужденных электронов ( $3p\sigma_u^2 3d\sigma_g^2 3d\pi_u^4 4f\sigma_u^2$ ) с парциальной частотой  $W_{lm}$ . Тогда полная скорость оже-переходов из начального состояния на  $2p\pi$ -вакансию

$$W = \sum_{(l, m)} W_{lm}. \quad (3)$$

Частоты  $W_{lm}$  получим, полагая, что все электроны в квазимолекуле, кроме  $l$ -го и  $m$ -го, «заморожены» и что оже-переход обусловлен кулоновским взаимодействием этой пары электронов  $e^2/|\mathbf{r}_l - \mathbf{r}_m| = e^2/r_{lm}$

$$W_{lm} = 2\pi \left( \left| \left\langle \psi_l \psi_m \left| \frac{e^2}{r_{lm}} \left| \psi_{2p\pi} \varphi_k \right. \right. \right|^2 + (-1)^S \left| \left\langle \psi_l \psi_m \left| \frac{e^2}{r_{lm}} \left| \varphi_k \psi_{2p\pi} \right. \right. \right|^2 \right), \quad (4)$$

где  $\varphi_k$  — волновая функция электрона в континууме с энергией

$$\frac{k^2}{2} = E_{lm} = -E_{2p\pi} + E_l + E_m. \quad (5)$$

Здесь  $S$  — спин  $lm$ -ой пары электронов.

Параметры эффективных потенциалов  $V_{\alpha\phi\phi}^i$ , энергии термов и константы разделения были вычислены В. К. Никулиным и Н. А. Гущиной по разработанной ими программе [11]. Энергии термов приведены на рис. 1, а параметры потенциалов сведены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1  
Параметры эффективных потенциалов для ряда орбиталей квазимолекулы  $Ne_2^+$

	$3p\sigma$	$3d\sigma$	$3d\pi$	$4f\sigma$	$2p\pi$
$u_0$	-0.9312	-0.9979	-0.9930	-1.938	3.551
$a_2$	15.57	17.54	17.54	18.37	12.37
$\bar{a}_1$	-1.985	-5.124	-5.123	-5.838	-1.455
$b_2$	-3.288	-3.437	-3.432	-3.329	-4.602

Энергии оже-электронов, полученные по формуле (5) (рис. 2), не учитывают релаксацию остова после удаления одного электрона, что приводит к их завышению на величину  $\Delta E_{\text{эл}}$ . Они обращаются в нуль при значениях межатомного расстояния  $R = R_{\text{ст}}$  (табл. 2). В этих точках происходит стабилизация соответствующих автоионизационных состояний. При  $R > R_{\text{ст}}$  возможен лишь радиационный распад возбужденных состояний, стабильных относительно автоионизации.

Т а б л и ц а 2  
Положение точек стабилизации  $R_{\text{ст}}$  и  $R'_{\text{ст}}$

Состояние	$3d\sigma^2$	$3p\sigma 3d\sigma$	$3p\sigma^2$	$3d\sigma 3d\pi$	$3p\sigma 3d\pi$	$3d\pi^2$
$R_{\text{ст}}/a_0$	0.433	0.469	0.578	0.603	0.885	$> 1.2$
$R'_{\text{ст}}/a_0$	0.385	0.390	0.405	0.490	0.615	0.89

Точность оценки  $E_{\text{эл}}$  влияет на  $W$  двояко: непосредственно и на величину порогов парциальных оже-переходов  $R_{\text{ст}}$ . Для оценки возможного смещения порогов мы приняли  $\Delta E_{\text{эл}} = 1$  а. е. Новые пороговые значения  $R'_{\text{ст}}$  также даны в табл. 2.

Ввиду того что параметры в эффективном потенциале (1) выбираются различными для разных состояний, волновые функции, получаемые методом эффективного потенциала, неортогональны. Интеграл перекрытия орбитали  $2p\pi$  с орбиталями  $3p\sigma$ ,  $3d\sigma$ ,  $4f\sigma$  равен нулю из-за угловой части. Однако перекрытие функций  $2p\pi$  и  $3d\pi$  велико и растет с увеличением  $R$ , что указывает на необходимость ортогонализации функций потенциала (1). Для ортогонализации применялась обычная процедура Гильберта—Шмидта.

Параметры потенциала (1) для одноэлектронной функции  $2p\pi$ , вообще говоря, зависят от состояния удаляемого электрона. Однако расчеты свидетельствуют об очень слабой зависимости частот оже-перехода и интегралов перекрытия  $S(R)$  от состояния удаляемого электрона (точность  $\sim 1\%$ ), так что при расчете частот перехода можно выбрать единую функцию  $2p\pi$ -орбитали, независимо от состояния электрона, удаляемого из внешней оболочки.

При описании состояний оже-электрона в непрерывном спектре воспользуемся моделью двух центров в ее простейшем варианте — в виде двух кулоновских центров с эффективными зарядами  $Z_{\text{конт}}$ . При этом мы исходили из следующих обстоятельств. В атомных расчетах оже-частот используют кулоновские

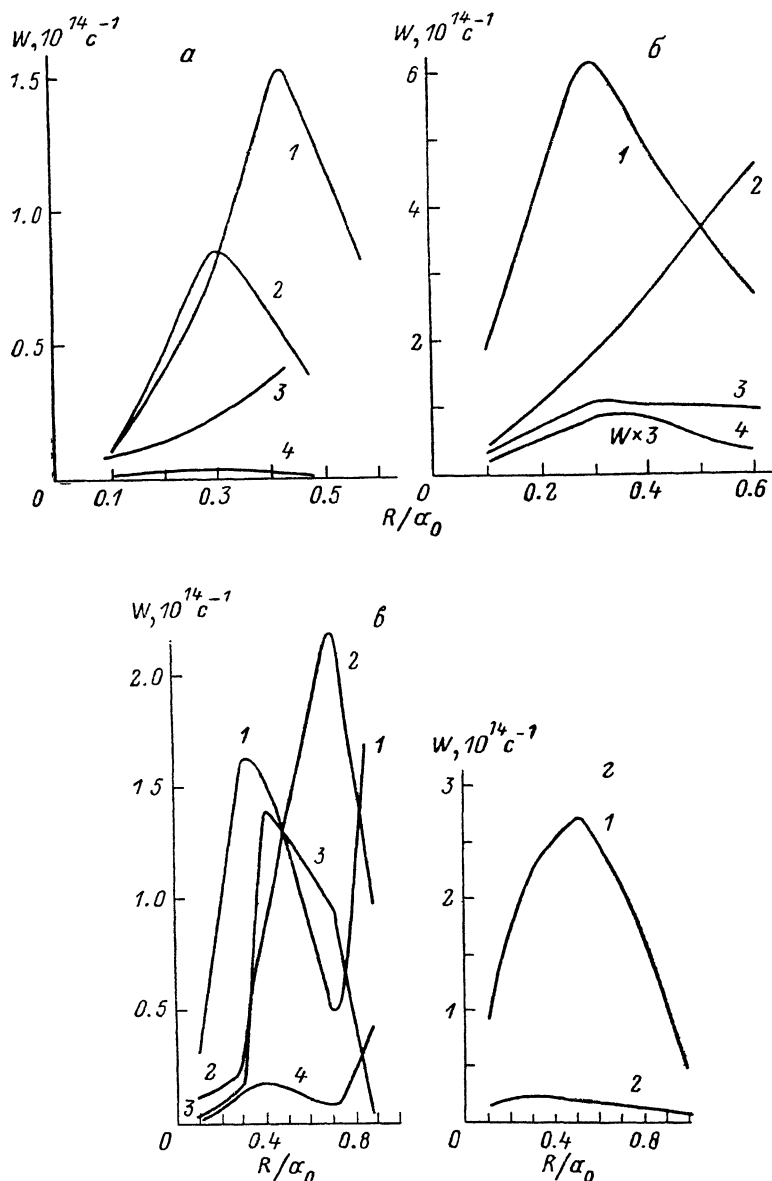


Рис. 3. Парциальные частоты переходов.

а: 1 —  $3p\sigma^2-2p\pi k\pi^1s$ , 2 —  $3p\sigma d\sigma-2p\pi k\pi^1s$ , 3 —  $3d\sigma^2-2p\pi k\pi^1s$ , 4 —  $3p\sigma d\sigma-2p\pi k\pi^1s$ ; б: 1 —  $3d\sigma d\pi-2p\pi k\sigma^1\Pi$ , 2 —  $3d\sigma d\pi-2p\pi k\sigma^1\Pi$ , 3 —  $3d\sigma d\pi-2p\pi k\delta^1\Pi$ , 4 —  $3d\sigma d\pi-2p\pi k\delta^1\Pi$ ; в: 1 —  $3p\sigma d\pi-2p\pi k\delta^1\Pi$ , 2 —  $3p\sigma d\pi-2p\pi k\sigma^1\Pi$ , 3 —  $3p\pi d\pi-2p\pi\sigma^1\Pi$ , 4 —  $3p\sigma d\pi-2p\pi k\delta^1\Pi$ ; г: 1 —  $3d\pi^2-2p\pi k\pi^1s$ , 2 —  $3d\pi^2-2p\pi k\pi^1\Delta$ .

волновые функции континуума с эффективными зарядами [12], начиная с 30-х годов и до настоящего времени. Экранирование оже-электрона сильно влияет на величину частоты  $W$ . Хорошее согласие с экспериментом достигается, если  $Z_{\text{конт}}$  выбирается как среднее геометрическое между эффективными зарядами начального состояния электрона, претерпевающего ионизацию, и ближайшего возбужденного состояния [12]. В более детальных расчетах используют численные волновые функции континуума.

Оценим эффективные заряды начального состояния по Слэтеру [13]. Для  $R \rightarrow \infty$  в пределе разъединенных атомов получим  $(Z_{2p}^*)_{\text{Ne}} = 5.85$ ,  $(Z_{2p}^*)_{\text{Ne}^+} = 6.2$  (единый предел для  $3p\sigma$ ,  $3d\sigma$ ,  $\pi$  и  $4f\sigma$ -электронов).

В объединенном атоме  $\text{Ca}^+$  при  $R \rightarrow 0$   $Z_{3p\sigma}^* = Z_{0A}^*/2 = 6.02$ ,  $Z_{3d}^* = 3.8$ ,  $Z_{4f}^* = 1.5$ . Исходя из предположения, что в исследуемом интервале межатомных расстояний  $0.1 \leq R/a_0 \leq 1$  эффективный заряд  $Z_{\text{конт}}$  лежит в интервале  $Z_{PA}^*$ ,  $Z_{0A}^*/2$ , примем, что для перехода  $3p\sigma$ -электрона в континуум  $Z_{\text{конт}} = 6$ , для  $3d\sigma$  и  $3d\pi$ -электронов  $Z_{\text{конт}} = 4.5$ , для  $4f\sigma$ -электрона  $Z_{\text{конт}} = 2$ . Поскольку отсутствие экспериментальных данных для отдельных парциальных оже-переходов не позволяет подобрать эффективный заряд, дающий наилучшее согласие с экспериментом, то предполагается исследовать зависимость  $W$  от величины  $Z_{\text{конт}}$ .

## Результаты

Парциальные частоты для ряда оже-переходов на  $2p\pi$ -вакансию приведены на рис. 3,  $a-g$ . Как видно, парциальные частоты сильно растут с раздвижением ядер, достигают максимума и затем убывают. Однако для переходов  $3d\sigma^2 - 2p\pi k\pi^1\epsilon$  и  $3d\sigma 3d\pi - 2p\pi k\sigma^3\Pi$  спад не наблюдался, а для переходов  $3p\sigma 3d\pi - 2p\pi k\delta^1\Pi$  и  $^3\Pi$  ход  $W_{lm}$  сложнее (рост, спад, рост). Наибольший вклад в суммарную ширину  $\Gamma = \hbar W$   $2p\pi$ -герма вносят переходы с участием  $3d$ -электронов. Частоты переходов  $3d\pi^2 - 2p\pi k\pi^1\Delta$  примерно равны частотам переходов  $3d\pi^2 - 2p\pi k\pi^1\epsilon$ , и поэтому на рис. 3 не приведены. Переходы с участием  $4f\sigma$ -электронов маловероятны. Из их числа наиболее вероятны переходы из состояний  $4f\sigma 3d\pi$ , частоты которых  $\sim 2 \cdot 10^{11} - 6 \times 10^{12} \text{ с}^{-1}$ .

Полная ширина  $2p\pi$ -герма определяется суммой парциальных ширин и представлена на рис. 4. В интервале  $(0.18 - 0.6)a_0$   $W > 10^{15} \text{ с}^{-1}$  и достигает при  $R = R_{\text{max}} = 0.43a_0$  значения  $W_{\text{max}} = 2 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$ .

Обращает на себя внимание характерный ход зависимости  $W(R)$  со скачками в точках стабилизации  $R_{\text{ст}}$  соответствующих автоионизационных состояний, показанных стрелками на рис. 4: 1 —  $3d\sigma^2$ , 2 —  $3p\sigma 3d\sigma$ , 3 —  $3p\sigma^2$ , 4 —  $3d\sigma 3d\pi$ , 5 —  $3p\sigma 3d\pi$ . Такое поведение  $W(R)$  обусловлено тем, что рассматриваемое состояние многократной возбужденной квазимолекулы  $\text{Ne}_2^+$  состоит из ряда парциальных автоионизационных состояний, имеющих различные точки стабилизации  $R_{\text{ст}}$ .

Оценка  $W$  на основе исследования энергетических спектров оже-электронов дает  $W_{\text{эксп}} \approx 10^{15} \text{ с}^{-1}$  [1]. По другой оценке этой же экспериментальной группы  $W_{\text{эксп}} = 5 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$  [14]. Обе оценки находятся в удовлетворительном согласии с нашими расчетами.

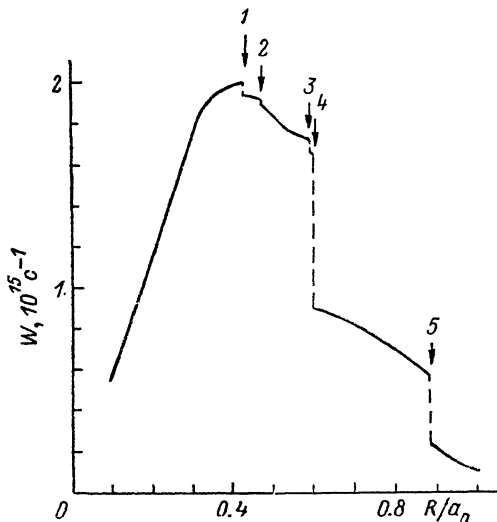


Рис. 4.

## Обсуждение

Зададимся вопросом, какие факторы в рамках нашего подхода могут повлиять на величину  $W$ . Ими могут быть следующие.

а) Возможное завышение энергии оже-электронов. Для проверки зависимости парциальных частот  $W_{lm}(R)$  от энергии оже-электрона  $E_{lk}$  были рассчитаны  $W_{lm}$  для ряда состояний при разных энергиях оже-электронов (табл. 3). Уменьшение энергии оже-электрона на величину  $\Delta E_{lm} = 1$  а. е. приводит к увеличению парциальной ширины герма на 5—20 % для переходов, вносящих основной вклад в  $W$ .

Зависимость парциальных частот от энергии электрона  $E_{эл}$ 

Переход	$3d\pi^2 - 2p\pi k\pi^1\Pi$						$3d\sigma 3d\pi - 2p\pi k\sigma^1\Pi$		$3d\sigma 3d\pi - 2p\pi k\sigma^3\Pi$			
	0.42		0.7		1		0.3		0.3			
$E_{эл}, \text{ а. е.}$	2	3.45	5	1	1.67	2.5	0	0.67	2.755	3.755	2.755	3.755
$W_{lm}, 10^{13} \text{ с}^{-1}$	32.9	25.7	19.5	24.3	20.4	16.5	6.1	4.44	67	61	19	18

б) Неточность в оценке эффективного заряда, действующего на электрон в континууме. В табл. 4 приведена зависимость частоты оже-перехода  $W_{lm}$  от  $Z_{\text{конт}}$  для ряда состояний. Для всех случаев характерно уменьшение  $W_{lm}$  с ростом  $Z_{\text{конт}}$ . Для переходов из  $3d\sigma 3d\pi^1\Pi$  и  $^3\Pi W_{lm} \sim Z_{\text{конт}}^{-1}$ , а для переходов из состояний  $3d\pi^2^1\Sigma$  и  $^1\Delta W_{lm} \sim Z_{\text{конт}}^{-2}$ . Для уменьшения  $W$  в 2–3 раза пришлось бы увеличить  $Z_{\text{конт}}$  примерно вдвое, что нереально.

Таблица 4

Зависимость парциальных частот от эффективного заряда для оже-электрона  $Z_{\text{конт}}$ 

Переход	$3d\pi^2 - 2p\pi k\pi^1\Sigma$						$3d\sigma 3d\pi - 2p\pi k\sigma^1\Pi$		$3d\sigma 3d\pi - 2p\pi k\sigma^3\Pi$					
	0.42		0.7		0.2		0.3		0.2		0.3			
$Z_{\text{конт}}$	6	8.5	11	6	8.5	11	8.5	11	8.5	11	8.5	11		
$W_{lm}, 10^{13} \text{ с}^{-1}$	35.9	25.8	14.1	37.1	20.4	6.9	43	34	61	51	12	10	18	17

в) Неопределенность в задании начального возбужденного состояния, исследуемого в эксперименте, а также неточность волновых функций, получаемых по методу Никулина [10, 11].

Суммируя, приходим к следующим выводам.

Предложенный в данной работе способ расчета частот распада внутренних вакансий в многоэлектронной квазимолекуле  $\text{Ne}_2^+$  на основе метода эффективного потенциала [10, 11] приводит к согласию с экспериментом с точностью до фактора 2.

2. Показано, что частоты оже-распадов в квазимолекуле  $\text{Ne}_2^+$  порядка  $10^{15} \text{ с}^{-1}$  резко растут с раздвижением ядер и в несколько раз превосходят аналогичные величины для объединенного атома  $\text{Ca}^+$ . Величина  $W_{\text{max}} \sim 10^{15} \text{ с}^{-1}$  и резкий рост с увеличением  $R$  характерны и для частот распада простейших квазимолекул [4–9]. Следовательно, такое поведение  $W(R)$  является типичным квазимолекулярным эффектом. Однако многоэлектронные многократно возбужденные автоионизационные состояния квазимолекул отличаются характерной формой зависимости  $W(R)$  со скачками в точках стабилизации соответствующих автоионизационных состояний.

3. Описанный простой метод может быть использован для расчета спектроскопических характеристик и других многоэлектронных квазимолекулярных систем.

В заключение авторы выражают благодарность В. К. Никулину и Н. А. Гузиной за представление результатов расчета эффективных потенциалов.

## Литература

- [1] Афросимов В. В., Месхи Г. Г., Царев Н. Н., Шергин А. П. // Письма в ЖЭТФ. 1980. Т. 31. Вып. 12. С. 729–733.  
 [2] Афросимов В. В., Месхи Г. Г., Царев Н. Н., Шергин А. П. // ЖЭТФ. 1983. Т. 84. Вып. 2. С. 454–464.  
 [3] Островский В. Н. // Вестник ЛГУ. 1982. № 16. С. 31–36.  
 [4] Kishinevsky L. M., Parilis E. S. // Proc. of the V ICPEAC. Leningrad, 1967. P. 100–102.

- [5] *Кишиневский Л. М., Краков Б. Г., Парилис Э. С.* // ЖТФ. 1983. Т. 53. Вып. 8. С. 1456—1465.
- [6] *Kishinevsky L. M., Krakov B. G., Parilis E. S.* // Phys. Lett. A. 1981. Vol. 85. N 3. P. 141—142.
- [7] *Кишиневский Л. М., Краков Б. Г., Парилис Э. С.* Матер. III науч. семинара «Автоионизационные явления в атомах». М., 1986. С. 136—137.
- [8] *Sato H., Hara S.* // J. Phys. B. 1980. Vol. 13, N 23. P. 4577—4588.
- [9] *Botcher C., Docken K.* // J. Phys. B. 1974. Vol. 7. N 1. P. L5—L8.
- [10] *Никулин В. К., Гущина Н. А.* // ЖТФ. 1978. Т. 48. Вып. 1. С. 13—18.
- [11] *Гущина Н. А., Никулин В. К., Самойлов А. В., Царев Ю. Н.* Препринт ФТИ АН СССР. № 81. Ленинград, 1983. 26 с.
- [12] *Vambenek W.* // Rev. Mod. Phys. 1972. Vol. 44. N 4. P. 716—813.
- [13] *Slater J. C.* // Phys. Rev., 1936. Vol. 36. N 1. P. 57—63.
- [14] *Асатрян В. Р.* Автореф. канд. дис. Л., 1987. 18 с.

Институт электроники  
им. У. А. Арифова АН УзССР  
Ташкент

Поступило в Редакцию  
17 декабря 1987 г.  
В окончательной редакции  
21 апреля 1988 г.