

УДК 539.184.3 : 535

## КОРРЕЛЯЦИОННОЕ РАЗРЫХЛЕНИЕ ПЛОТНОСТИ ВНЕШНИХ ЭЛЕКТРОНОВ ПРИ ФОТОИОНИЗАЦИИ ВНУТРЕННИХ ОБОЛОЧЕК Ag

Яена В. А., Хонёрский А. Н., Петров И. Д., Сухоруков В. Л.

Исследовано, каким образом уточнение волновых функций внешних электронных оболочек влияет на электростатическое поле, в котором движется фотоэлектрон. Проанализирована структура выражения для сечений фотоионизации внутренних оболочек, полученного с помощью теории неортогональных орбиталей. Получена упрощенная формула для описания фотоэффекта из внутренних оболочек. На основе расчета  $K$ - и  $L_{II, III}$ -спектров фотопоглощения Ag показано, что упрощенная формула позволяет рассчитать вероятность фотоэффекта из внутренних оболочек с точностью  $\sim 20\%$  на пороге ионизации и с большей точностью в области  $\sim 10$  эВ за порогом. Точность описания фотоэффекта на пороге ионизации заметно увеличивается при учете корреляционного разрыхления внешних оболочек.

Теоретическое описание фотоэффекта из внутренних оболочек [1-4] показало, что основным видом многоэлектронных корреляций, которые необходимо учитывать при расчете сечений фотоионизации внутренних оболочек атомов [1-3] и молекул [4], являются радиальные корреляции. Физически это связано с тем, что пространственно внутренние электроны сильно отделены от внешних. Например, для Ag отношение средних радиусов  $K$ -,  $L$ - и  $M$ -оболочек равно 1 : 4 : 16 соответственно. Пространственное разделение оболочек в свою очередь приводит к тому, что матричные элементы, описывающие угловые корреляции и пропорциональные степени перекрывания оболочек, малы.

В [1, 3, 4] для учета перестройки электронных оболочек при описании фотоэффекта использована теория неортогональных орбиталей. Применение этой теории приводит к появлению дополнительных слагаемых в выражениях для сечений фотоионизации и к изменению радиальной орбитали фотоэлектрона. Причем, как показало исследование фотоионизации  $2p$ -оболочки Ag [3], последний эффект весьма существенен в том случае, если имеет место коллапс фотоэлектрона. При расчете вероятностей  $2p \rightarrow \varepsilon d$ -переходов оказалось [3], что сечения этих переходов заметно изменяются при учете таких, казалось бы несущественных, эффектов, как спин-орбитальное взаимодействие  $2p$ -электронов или влияние фотоэлектрона на функции остова.

В данной работе продолжено исследование влияния того, каким образом уточнение потенциала для фотоэлектрона сказывается на величинах сечений фотоионизации. Для этого учтено, что одноконфигурационное приближение Хартри—Фока (ОПХФ), использованное в [1, 3, 4] для расчета волновых функций начального и конечного состояний, недостаточно точно описывает потенциал, в котором движется фотоэлектрон. Еще одна цель, которую преследует данная работа, заключается в том, чтобы на основе анализа [1, 3] дать простую формулу для расчета сечений фотоионизации внутренних оболочек с учетом радиальных корреляций.

### Метод расчета

**Волновые функции.** Для уточнения ОПХФ выбран метод конфигурационного взаимодействия (КВ). В рамках этого метода полная волновая функция начального и конечного состояний представлена в виде

$$|\bar{n}\rangle = \alpha_n \{ |n\rangle + \sum_m \beta_{nm} |m\rangle \}, \quad (1)$$

где  $|n\rangle$  и  $|m\rangle$  — полные многодетерминантные волновые функции, рассчитанные в усредненном по соответствующим конфигурациям поле ОПХФ,  $\mathcal{S}_m$  означает суммирование по возбужденным конфигурациям в случае дискретного спектра и интегрирование в случае сплошного, а также суммирование по термам атомного остатка. Коэффициенты  $\alpha_n$  найдены с помощью следующего соотношения [5]:

$$\alpha_n^2 = \left\{ 1 - \left( \frac{\partial}{\partial E} \left[ \mathcal{S}_m \frac{|\langle n | V | m \rangle|^2}{E - E_m} \right] \right)_{E=E_n} \right\}^{-1}, \quad (2)$$

где  $\mathcal{S}$  — символ главного значения интеграла,  $V = H - H^{\text{ХФ}}$ , а  $H$  и  $H^{\text{ХФ}}$  — полный и ХФ операторы энергии,  $E_i$  — полная энергия  $i$ -го состояния, рассчитанная в ОПХФ. Коэффициенты  $\beta_{nm}$ , входящие в (1), вычислены во втором порядке теории возмущений по формуле

$$\beta_{nm} = \frac{\langle n | V | m \rangle}{E_n - E_m + i\eta}, \quad (3)$$

где обозначения соответствуют (2) и  $\eta \rightarrow 0$ .

При расчете волновых функций (1) были учтены возбуждения  $3s3s-ll'$ ,  $3s3p-ll'$  и  $3p3p-ll'$ . Возбуждения из более глубоких оболочек не учтены, поскольку, как показало дополнительное исследование, малосущественны. В табл. 1 приведены величины

$$A(n) = \mathcal{S}_m \beta_{nm}^2, \quad (4)$$

где  $|n\rangle = |0\rangle$ ,  $|1s^{-1}\rangle$ , а  $\mathcal{S}_m$  означает суммирование по термам остова и суммирование-интегрирование по неконкретизированным в табл. 1 квантовым числам. Для  $2p$ -оболочки данные не приведены, так как оказалось, что  $A(1s^{-1}) \simeq A(2p^{-1})$ . Подробно методика и результаты расчета величин  $A(n)$  приведены в [6].

Т а б л и ц а 1  
Величины  $A(n)$  (4) для основной ( $|0\rangle$ ) конфигурации  $A_g$  и для конфигурации с  $1s$ -вакансией ( $|1s^{-1}\rangle$ )

Возбуждение	$ 0\rangle$	$ 1s^{-1}\rangle$
$3p3p$ $\left\{ \begin{array}{l} nl'n'l' \\ nl\varepsilon'l' \\ \varepsilon l\varepsilon'l' \end{array} \right.$	0.004 0.029 0.098	0.070 0.022 0.018
$3s3p$ $\left\{ \begin{array}{l} nl\varepsilon'l' \\ \varepsilon l\varepsilon'l' \end{array} \right.$	0.001 0.008	0.003 0.002
$3s3s$ $-\varepsilon l\varepsilon'l'$	0.002	0.001
Сумма	0.142	0.116

При расчете радиальных орбиталей  $\varepsilon l'$ -фотоэлектрона, необходимых для вычисления сечений  $nl-\varepsilon l'$ -фотопоглощения, учтено, что полная волновая функция конечного состояния имеет сложную структуру (1). Для этого числа заполнения внешних электронных оболочек пересчитаны по формуле

$$N_{nl} = \alpha_k^2 \{ N_{nl}(k) + \mathcal{S}_m \beta_{km}^2 N_{nl}(m) \}, \quad (5)$$

где  $N_{nl}(k)$  — число электронов в  $nl$ -оболочке конфигурации  $K$ . Интегрирование по функциям сплошного спектра в (1) дало локализованную плотность  $d$ -симметрии, которая была разложена по плотностям  $3d$ - и  $4d$ -электронов. В результате вычислений получена следующая эффективная конфигурация:

$nl_{+}^{-1}3s_{+}^{-0.01}3p_{+}^{-0.20}3d_{+}^{0.19}4d_{+}^{0.02}$ , использованная при вычислении радиальных орбиталей  $\varepsilon l'$ -фотоэлектрона. Индекс «+» означает, что радиальные орбитали  $nl$ -электронов получены при решении ХФ уравнений для конфигурации с  $nl$ -вакансией. Средний радиус  $3d$ - и  $4d$ -оболочек больше, чем  $3s$ - и  $3p$ -оболочек, поэтому использование конфигурации с эффективными числами заполнения соответствует учету разрыхления электронной плотности валентных оболочек за счет многоэлектронных корреляций.

Амплитуды переходов. В табл. 1 обращает на себя внимание тот факт, что парциальный вклад различных возбуждений в функцию (1) сильно зависит от конфигурации  $|n\rangle$ . Это приводит к усложнению выражения для амплитуды  $nl \rightarrow \varepsilon l'$ -перехода. Так, вместо величины  $\langle nl_{+}^{-1}\varepsilon l' | P | 0 \rangle$ , полученной в ОПХФ, имеем следующее общее выражение для амплитуды  $|\delta\rangle \rightarrow |nl_{+}^{-1}\varepsilon l'\rangle$  перехода:

$$\langle \tilde{n}l_{+}^{-1}\varepsilon l'_{+} | P | 0 \rangle = \alpha_{nl} \left\{ \langle nl_{+}^{-1}\varepsilon l'_{+} | P | 0 \rangle + \sum_m \mathcal{P} \beta_{nlm} \langle m | P | 0 \rangle + \sum_m \mathcal{P} \beta_{0m}^* \langle nl_{+}^{-1}\varepsilon l'_{+} | P | m \rangle + \sum_{mm'} \mathcal{P} \beta_{0m}^* \beta_{nlm} \langle m | P | m' \rangle \right\}. \quad (6)$$

Основной вклад в выражение (6) дает первое слагаемое. С учетом перестройки и слагаемых первого порядка малости по интегралам перекрытия  $\langle kl_{+} | nl \rangle$  выражение для этого слагаемого имеет вид [1, 3]

$$\langle nl_{+}^{-1}\varepsilon l'_{+} | P | 0 \rangle = B_{nl} \left\{ \langle \varepsilon l'_{+} | \nabla | nl \rangle - \sum_{k \leq F} \frac{\langle \varepsilon l'_{+} | kl' \rangle \langle kl'_{+} | \nabla | nl \rangle}{\langle kl'_{+} | kl' \rangle} - \sum_{k \leq F} \frac{\langle \varepsilon l'_{+} | \nabla | kl \rangle \langle kl_{+} | nl \rangle}{\langle kl_{+} | kl \rangle} \right\}, \quad (7)$$

где  $F$  отмечает уровень Ферми, а  $B_{nl} = \prod_{k \leq F} \frac{\langle kl_{+} | kl \rangle^{N_{kl}}}{\langle nl_{+} | nl \rangle}$ .

Представляет интерес выяснить, какой смысл имеют дополнительные слагаемые выражения (7) в теории многих тел. Для этого надо разложить орбитали  $\langle kl_{+} |$  в ряд по орбиталам основного состояния

$$\langle kl_{+} | = \sum_m \mathcal{P} \langle kl_{+} | ml \rangle \langle ml |. \quad (8)$$

Величины интегралов перекрытия  $\langle kl_{+} | ml \rangle$  зависят от того, каким образом — с учетом или без учета  $nl$ -вакансии — получены орбитали виртуальных состояний. Значения интегралов перекрытия могут быть получены по теории возмущений с использованием формулы (3), которая примет вид

$$\langle kl_{+} | ml \rangle = \langle kl | V_l^{X\Phi}(nl_{+}^{-1}) - V_l^{X\Phi}(0) | ml \rangle (\varepsilon_{kl} - \varepsilon_{ml})^{-1}, \quad (9)$$

где  $V_l^{X\Phi}(nl_{+}^{-1})$  — ХФ потенциал для  $l$ -электрона в конфигурации  $nl_{+}^{-1}$ , а  $V_l^{X\Phi}(0)$  — ХФ потенциал, в котором был получен полный набор  $nl$ -орбиталей. Следует отметить, что при конкретных вычислениях удобнее непосредственное вычисление интегралов перекрытия, но выражение (9) позволяет оценить область энергий, в которой вклад дополнительных слагаемых формулы (7) будет значителен. С учетом того, что матричный элемент в (9) слабо зависит от  $\varepsilon_{ml}$  получаем, что при  $\varepsilon_{ml} \sim 3|\varepsilon_{kl}|$  дополнительными слагаемыми в (7) можно пренебречь. Конкретные расчеты подтвердили сделанную оценку.

Подстановка (8) в (7) дает для первого слагаемого

$$\langle \varepsilon l'_{+} | \nabla | nl \rangle = \langle \varepsilon l'_{+} | \nabla | nl \rangle + \sum_{k \leq F} \langle \varepsilon l'_{+} | kl' \rangle \langle kl' | \nabla | nl \rangle + \sum_{m > F} \mathcal{P} \langle \varepsilon l'_{+} | ml' \rangle \langle ml' | \nabla | nl \rangle. \quad (10)$$

В (10) вторая сумма соответствует поглощению в заполненные  $kl'$ -оболочки и, следовательно, является нефизической, нарушая принцип запрета Паули. Однако подстановка во вторую сумму (7) выражения для  $kl'$ -орбитали (8) позволяет показать, что нефизическая сумма полностью компенсируется, а оставшиеся слагаемые имеют второй порядок малости. Таким образом, смысл второй суммы

в (7) заключается в том, что она устраняет нарушение принципа запрета Паули, появившееся в первом члене (7) при формальном использовании в нем «перестроенной»  $\varepsilon l'_+$ -орбитали.

Третья сумма в (7) исчезает с учетом следующих замечаний. При  $k < n$  слагаемые суммы имеют второй порядок малости, а при  $k > n$  они становятся пренебрежимо малыми после требования ортогональности полной функции вышележащей  $nl'_+$ -конфигурации к нижележащим  $kl'_+$ -конфигурациям [3, 7-9]. С учетом сделанных замечаний выражение (7) принимает вид

$$\langle nl'_+ \varepsilon l'_+ | P | 0 \rangle = B_{nl} \left\{ \langle \varepsilon l'_+ | \nabla | nl \rangle - \sum_{n \leq k \leq P} \frac{\langle \varepsilon l'_+ | kl' \rangle \langle kl'_+ | \nabla | nl \rangle}{\langle kl'_+ | kl' \rangle} \right\}. \quad (11)$$

### Результаты расчета

В задачу данной работы кроме исследования того, как корреляционное разрыхление валентных оболочек влияет на спектры поглощения внутренних оболочек, входит обобщение и завершение исследований структуры выражения (7), начатых в [1, 3]. В связи с этим в табл. 2 и на рис. 1, 2 приведены силы осцилляторов дискретных переходов ( $f$ ) и спектры поглощения, рассчитанные в различных приближениях. При построении теоретического спектра переходы в дискретные состояния представлены в виде лорентцевых кривых с площадью  $\sigma = 2\pi^2 \alpha a_0^2 f$  и с шириной на половине высоты  $\Gamma_{1s} = 0.69$  эВ и  $\Gamma_{2p} = 0.13$  эВ для  $K$ - и  $L_{II, III}$ -спектров соответственно. Следует отметить хорошее совпадение

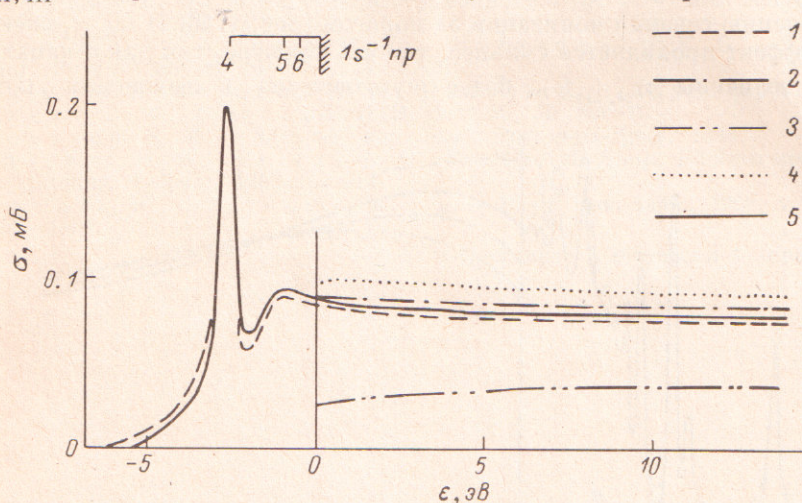


Рис. 1.  $K$ -спектр фотопоглощения Ag.

Эксперимент [8] (1); ОПХФ с учетом принципа Паули и требования ортогональности (2); ОПХФ — расчет по формуле (11) с учетом только первого члена в фигурных скобках (нарушен принцип Паули) (3); ОПХФ — расчет по формуле (7) без требования ортогональности полной волновой функции  $nl'_+$ -конфигурации ко всем нижележащим  $kl'_+$ -конфигурациям (4); расчет по формуле (6) с учетом принципа Паули и требования ортогональности (5).

рассчитанных ( $IP_{1s}^r = 235.59$  Ry,  $IP_{2p_{3/2}}^r = 18.25$  Ry) и измеренных ( $IP_{1s}^a = 235.64$  Ry,  $IP_{2p_{3/2}}^a = 18.27$  Ry) порогов ионизации  $1s$ - и  $2p$ -оболочек, которые совмещены при сопоставлении спектров на рис. 1, 2. Далее будет коротко охарактеризовано влияние на спектры каждого из указанных эффектов.

Разрыхление валентных оболочек. В основном этот эффект проявляется в том, что волновые функции фотоэлектронов малой энергии сильнее локализируются во внутриатомной области (например, средний радиус  $3d$ -орбитали, рассчитанный с числами заполнения остова (5), уменьшается относительно ХФ значения 9.3 а. е. на 0.2 а. е.). Это приводит к увеличению сил осцилляторов дискретных переходов (см. колонки а и б, в табл. 2) и пере-

Таблица 2

Силы осцилляторов ( $\times 10^3$ ) некоторых дивольных переходов в ОПХФ с учетом принципа Паули и требования ортогональности (ОПХФ) и с учетом конфигурационного взаимодействия (КВ).

Тип спектра	$nl$	ОПХФ		
		а	б	в
K	4p	1.77	1.87	1.86
	5p	0.60	0.62	0.62
	6p	0.24	0.26	0.26
$L_{II, III}$	3d	7.33	9.90	9.55
	4d	5.14	6.94	6.79
	5d	3.20	4.32	4.22
	6d	2.03	2.70	2.67
	4s	4.65	4.93	4.90
	5s	1.18	1.21	1.20
	6s	0.47	0.49	0.49

Примечание. а — функции фотоэлектрона получены в ОПХФ; б — в — функции фотоэлектрона получены в поле эффективной конфигурации  $n l_{+}^{-1} 3 s_{+}^{-0.01} 3 p_{+}^{-0.20} 3 d_{+}^{0.19} 4 d_{+}^{0.02}$ , матричные элементы оператора дипольного перехода рассчитаны по формуле (1) — б, и (6) — в.

распределению сечений ионизации за порогом (рис. 1, 2). В  $L_{II, III}$ -спектре указанный эффект проявляется сильнее, чем в K-спектре, так как d-канал, определяющий величины  $\sigma_{L_{II, III}}(\epsilon)$ , более чувствителен к изменению потенциала,

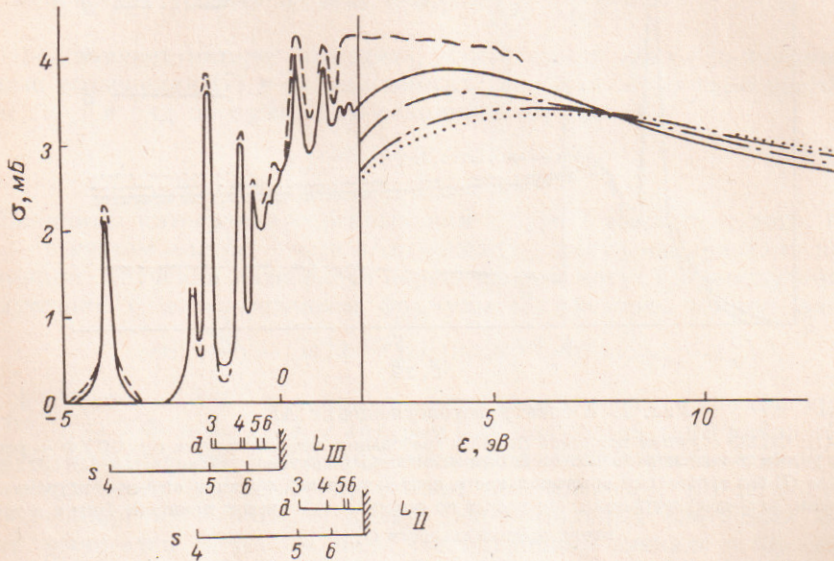


Рис. 2.  $L_{II, III}$ -спектр фотопоглощения Ag. Обозначения такие же, как на рис. 1. Эксперимент из [9].

чем p-канал, определяющий  $\sigma_K(\epsilon)$ . Вклад от дополнительных слагаемых выражения (6) в сечение ионизации также больше для  $L_{II, III}$ -спектра, чем для K-спектра, но и он не превышает 3% от полной величины  $\sigma_{L_{II, III}}(\epsilon)$ .

Соблюдение принципа запрета Паули. Как показано, принцип запрета Паули нарушается, если пренебречь вторым слагаемым выражения (7). Изменения в спектральных характеристиках, к которым приводит это пренебрежение, проиллюстрированы на рис. 1, 2 для переходов в сплошной

спектр. В отличие от  $K$ -спектра относительно слабое влияние указанного эффекта на характеристики  $L_{II, III}$ -спектра связано с тем, что в амплитудах основных  $2p-\epsilon d$ -переходов дополнительные слагаемые отсутствуют. Основной вклад в амплитуду  $1s-\epsilon p$  и  $2p-\epsilon s$ -переходов дают слагаемые вида  $\langle \epsilon p_+ | 3p \rangle \langle 3p_+ | \nabla | 1s \rangle$  и  $\langle \epsilon s_+ | 3s \rangle \langle 3s_+ | \nabla | 2p \rangle$  соответственно, которые, как показал расчет, становятся малыми при  $\epsilon \approx 3\epsilon_{3p} \approx 50$  эВ и  $\epsilon \approx 3\epsilon_{3s} \approx 100$  эВ в соответствии с оценкой (9).

Соблюдение условий ортогональности. На рис. 1, 2 приведены результаты расчета  $K$ - и  $L_{II, III}$ -спектров без соблюдения требований ортогональности волновых функций вышележащих состояний к нижележащим. Ухудшение согласия теории и эксперимента позволяет утверждать, что в общем случае учет указанных требований ортогональности необходим.

Проведенное исследование показало, что приближенная формула (11) для расчета сечений ионизации позволяет описать вероятность фотоэффекта из внутренних оболочек с точностью  $\sim 20\%$  в области порога ионизации и с большей точностью в области  $\sim 10-15$  эВ выше порога. Точность расчетов в области порога может быть улучшена при уточнении описания внешних электронных оболочек.

#### Литература

- [1] Сухоруков В. Л., Демехин В. Ф., Тимошевская В. В., Лаврентьев С. В. — Опт. и спектр., 1979, т. 47, в. 2, с. 407—409.
- [2] Амусья М. Я., Иванов В. К., Шейнерман С. А., Шефтель С. И. — ЖЭТФ, 1980, т. 78, № 3, с. 910—923.
- [3] Сухоруков В. Л., Демехин В. Ф., Явна В. А., Дуденко А. И., Тимошевская В. В. — Опт. и спектр., 1983, т. 55, в. 2, с. 229—233.
- [4] Сухоруков В. Л., Явна В. А., Демехин В. Ф. — Изв. АН СССР. Сер. физ., 1982, т. 46, с. 763—769.
- [5] Kheifets A. S., Amusia M. Ya., Yarzhemsky V. G. — J. Phys. B; At. Mol. Phys., 1985, v. 18, p. L343—L350.
- [6] Явна В. А., Хопёрский А. Н., Петров И. Д., Сухоруков В. Л., Демехин В. Ф. — Деп. в ВИНТИ 19.11.85, № 7982-В.
- [7] Сухоруков В. Л. — Автореф. докт. дис. Ростов-на-Дону, 1984.
- [8] Schnorrrer H. W., Parrat L. G. Valträge Int. Simp. Röntgen spektren und chem. Bindung. Leipzig, 1966, p. 314.
- [9] Nakamura M., Sasanuma M. e. a. — Phys. Rev. Lett., 1968, v. 21, N 18, p. 1303—1305.

Поступило в Редакцию 1 апреля 1986 г.