

3. Теоретический подход

3.1 Приближение Хартри - Фока

Волновые функции электронов в приближении Хартри - Фока (ХФ) находятся путем численного решения системы уравнений самосогласованного поля. Эта система уравнений записывается следующим образом [АМ,ИС]:

$$-\frac{\Delta}{2}\varphi_j(x) - \frac{Z}{r}\varphi_j(x) + \sum_{k=1}^N \int \varphi_k^*(x') \frac{1}{|\vec{r}' - \vec{r}|} [\varphi_k(x')\varphi_j(x) - \varphi_j(x')\varphi_k(x)] dx' = E_j \varphi_j(x) \quad (3.1)$$

Здесь $\varphi_j(x)$ - одноэлектронная волновая функция, j обозначает набор квантовых чисел, характеризующих состояние атомного электрона: главное квантовое число n , определяющее энергию электрона E_j , орбитальный угловой момент l , его проекция m на координатную ось z , и проекция спина σ электрона. Через x обозначена комбинация радиальной \vec{r} и спиновой s координат электрона. В основном состоянии все низшие уровни атома заполнены (вплоть до самого верхнего состояния F - уровня Ферми), и сумма по k включает столько состояний, сколько электронов в атоме. Третий член в левой части (3.1) представляет собой самосогласованный потенциал ХФ. Первое слагаемое в квадратных скобках соответствует потенциалу Хартри $W_X(x)$, который является локальным и выражается через электронную плотность атома $\rho_e(r)$:

$$W_X(\vec{r}) \equiv \sum_{k=1}^N \int \varphi_k^*(x') \frac{1}{|\vec{r}' - \vec{r}|} \varphi_k(x') dx' \equiv \int \rho_e(\vec{r}') \frac{d\vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|}. \quad (3.2)$$

Второе слагаемое есть потенциал Фока, который является существенно более сложным. Он нелокальный и не выражается через $\rho_e(r)$. Функции $\varphi_j(x)$ ортонормированы, т.е. удовлетворяют соотношению

$$\int \varphi_j^*(x) \varphi_{j'}(x) dx = \delta_{jj'} \equiv \begin{cases} 1, & j = j' \\ 0, & j \neq j' \end{cases} \quad (3.3)$$

Решения (3.1) с j , относящимся к незаполненным в атоме состояниям, $j > F$, есть волновые функции дополнительного, $N+1$ -го электрона в поле N электронов атома. Решения (3.1) с $E < 0$ при $j > F$ относятся к дискретному спектру отрицательного иона, а решения с $E > 0$ - к сплошному спектру. Уравнение (3.1) имеет решение при любых значениях $E > 0$. Соответствующие решения нормируются условием

$$\int \varphi_E^*(x) \varphi_E(x) dx = \delta(E - E'). \quad (3.4)$$

Одноэлектронные волновые функции $\varphi_j(x)$ представляются в виде произведения радиальной $R_{nl}(r) = P_{nl}(r)/r$, угловой $Y_{lm}(\vec{r}/r)$ и спиновой χ_σ функций:

$$\varphi_j(x) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\vec{r}/r) \chi_\sigma. \quad (3.5)$$

Аналитические выражения для угловой и спиновой функций известны (см, к примеру, [ИС,АМ]). Для волновых функций непрерывного спектра вместо главного квантового числа входит энергия E . Использование представления (3.5) позволяет провести аналитически интегрирование по угловым и суммирование по спиновым переменным в (3.1). В результате на долю численного расчета остается интегрирование по радиальной переменной. Результатом решения преобразованной таким образом системы (3.1) являются радиальные функции $P_{nl}(r)$.

Расчет амплитуд различных физических процессов производился нами в рамках квантовой теории многих тел, с использованием языка фейнмановских диаграмм, изложенного выше в главе 2.

Для того чтобы произвести вычисление амплитуды физического процесса с учетом многоэлектронных корреляций, необходимо иметь матричные элементы оператора взаимодействия атомного электрона с внешним полем в одноэлектронном приближении

$$\langle k | \hat{M} | j \rangle = \int \varphi_k^*(x) \hat{M}(\vec{r}) \varphi_j(x) dx, \quad (3.6)$$

где $\hat{M}(\vec{r})$ есть оператор этого взаимодействия. Обычно в качестве внешнего нами рассматривается электромагнитное поле. Воспользуемся представлением (3.5). После проведения аналитического интегрирования по угловой составляющей координаты \vec{r} и суммирования по спину, задачей численного интегрирования остается нахождение одномерного интеграла для матричного элемента, называемого приведенным матричным элементом

$$\langle n_k l_k | \hat{M} | n_j l_j \rangle \sim \int_0^\infty P_{n_k l_k}(r) \hat{M}(r) P_{n_j l_j}(r) dr. \quad (3.7)$$

Кроме того, необходимо иметь матричные элементы кулоновского межэлектронного взаимодействия $V(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) = 1/|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$:

$$\langle v_1 v_3 | \hat{V} | v_2 v_4 \rangle = \int \varphi_{v_1}^*(x_1) \varphi_{v_3}^*(x_2) \hat{V}(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) \varphi_{v_2}(x_1) \varphi_{v_4}(x_2) dx_1 dx_2. \quad (3.8)$$

Аналогично вычислению (3.6), воспользуемся (3.5) и проведем интегрирование по угловым и суммирование по спиновым переменным в (3.8). В результате, объектами численного интегрирования остаются радиальные (приведенные) матричные элементы

$$\langle n_1 l_1, n_3 l_3 \| \hat{V}^l \| n_2 l_2, n_4 l_4 \rangle \sim \int_0^\infty P_{n_1 l_1}(r_1) P_{n_3 l_3}(r_2) \hat{V}^l(r_1, r_2) P_{n_2 l_2}(r_1) P_{n_4 l_4}(r_2) dr_1 dr_2 \quad (3.9)$$

где $V^l(r_1, r_2)$ - элемент потенциала $V(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)$, зависящий лишь от радиусов r_1 и r_2 . Коэффициенты пропорциональности для (3.8) и (3.9) можно найти в [АМ, АМУ].

Волновая функция $\psi_E(x)$ любой отличной от электрона частицы с массой m_1 и зарядом e_1 в приближении Хартри определяется следующим уравнением

$$\left[-\frac{\Delta}{2m_1} - \frac{Ze_1}{r} + \int \rho_k(x') \frac{e_1}{|\vec{r}' - \vec{r}|} dr' \right] \psi_E(x) = E \psi_E(x) \quad (3.10)$$

Взаимодействие этой частицы с атомными электронами определяется матричным элементом (3.8), где волновые функции $\phi_{v_1}^*(x_1)$ и $\phi_{v_2}(x_1)$ заменяются на $\psi_{v_1}^*(x_1)$ и $\psi_{v_2}(x_1)$, соответственно. Заметим, что поскольку частица e_1 , m_1 отличается от электрона, в уравнении (3.10) отсутствует фоковский обменный член – последний член слева в уравнении (3.1), содержащий произведение $\phi_j(x') \phi_k(x)$.

Уравнение (3.1), по крайней мере, для атомов с замкнутыми электронными оболочками, определяет волновые функции занятых состояний однозначно. Каждый электрон при этом находится в поле остальных $(N-1)$ -электронов. Действие электрона самого на себя, описываемое членом в сумме с $k = j$, устраняется за счет учета обмена. Однако ситуация для нахождения из (3.1) возбужденных состояний с $j > F$ оказывается иной, и на электрон в состоянии с таким j воздействуют уже все N электронов атома. Его волновая функция обозначается ϕ_v^{N+1} , где верхний индекс $N+1$ отмечает, что возбужденный электрон является дополнительным, $(N+1)$ -ым электроном в атоме. Однако при возбуждении атома число электронов, естественно, не меняется, и электрон, возбужденный из основного состояния, должен взаимодействовать с $(N-1)$ электронами. Поэтому можно рассчитывать на лучшее описание возбужденного состояния электрона, если из суммы по k в уравнении (3.1) устранить член, соответствующий состоянию i , в котором электрон находился до возбуждения, т.е. состоянию дырки i . В результате, волновая функция возбужденного электрона оказывается явно зависящей от положения дырки i , но зато описывает систему с тем

же полным числом электронов N . Соответствующая волновая функция обозначается $\varphi_v^{N(i)}(x)$. Такая функция возбужденного электрона зависит от *всех* квантовых чисел дырки, включая проекции углового момента m_i и спина \square_i .

Можно, однако, определить функцию возбужденного электрона и так, чтобы возбужденное состояние, т.е. электрон вместе с дыркой, имели определенный полный момент L и спин S . Такая функция обозначается $\varphi_v^{LS}(x)$. При этом проекции орбитальных и спиновых моментов электрона и дырки по отдельности, m и m_i , \square и \square_i , оказываются не определенными. Выбор функции возбужденного состояния весьма важен, особенно при дальнейшем учете многоэлектронных корреляций. Дело в том, что полным ортонормированным набором волновых функций, по которому может быть разложена любая другая функция, является набор ХФ функции основного состояния и набор $\varphi_v^{N+1}(x)$ функций для возбужденных состояний. Как было впервые показано в работе [1,2,АМ], выбором функций $\varphi_v^{N(i)}(x)$ или $\varphi_v^{LS}(x)$ вместо $\varphi_v^{N+1}(x)$ уже достигается учет определенных матричных элементов, которые следует относить к многоэлектронным корреляциям. Требуется поэтому соблюдать осторожность с тем, чтобы избежать их двойного учета при дальнейшем вычислении поправок в многоэлектронных процессах.

3.2 Приближение случайных фаз с обменом

Наибольшее количество конкретных результатов, приведенных в данной работе, получено в рамках предложенного и развитого авторами Приближения Случайных Фаз с Обменом (ПСФО), описание которого представлено в этом разделе. Оно базируется, как отмечалось в разделе 1.1, на Приближении Случайных Фаз, предложенном ранее и широко используемом в теории электронного газа в металлах [3], и качественно отличается от него последовательным учетом обмена между тождественными атомными электронами. Нами опубликовано несколько выводов уравнений ПСФО [АМ,АМУ,АЧ,1,2,4-6], и поэтому, отсылая интересующихся деталями к первоисточникам, мы приведем здесь лишь их качественный вывод [7].

Для этого рассмотрим конкретный физический процесс, а именно фотопоглощение с учетом многоэлектронных корреляций. Естественно записать точную амплитуду фотопоглощения $D(\omega)$ как функцию энергии фотона ω в виде суммы ее хартри-фоковского значения d и корреляционной добавки $\Delta D(\omega)$

$$D(\omega) = d + \Delta D(\omega) . \quad (3.11)$$

Данное соотношение, будучи точным, не есть уравнение. Оно есть фактически определение корреляционной амплитуды $\Delta D(\omega)$. Чтобы получить уравнение для амплитуды поглощения фотона в ПСФО, следует определить рамки этого приближения и выразить $\Delta D(\omega)$ через амплитуду $D(\omega)$. Пусть $D(\omega)$ есть амплитуда удаления фотоном одного электрона из атома. Она описывает процесс, в котором появляется электрон на изначально свободном атомном уровне k (в дискретном спектре или в сплошном спектре с энергией ε) и возникает дырка в состоянии i , т.е. рассматривает переход в состояние $i - k(\varepsilon)$. Тот же самый процесс в приближении ХФ описывает амплитуда d . При определении корреляционной поправки $\Delta D(\omega)$ ограничимся учетом процесса, в котором при поглощения фотона ω вначале рождается дырка i' и электрон в возбужденном состоянии k' (или сплошном спектре с энергией ε'). Этот процесс также описывается амплитудой $D(\omega)$. За счет межэлектронного кулоновского взаимодействия U состояние $i' - k'(\varepsilon')$ распадается (передает свою энергию) в конечное электрон-дырочное возбуждение $i - k(\varepsilon)$. Поэтому корреляционная поправка $\Delta D(\omega)$ записывается в этом случае в виде произведения амплитуд $\Delta D(\omega) = D(\omega)\chi(\omega)U$, в котором множитель $\chi(\omega)$ определяет “время жизни” промежуточного электрон-дырочного состояния $i' - k'(\varepsilon')$. Произведение “времени жизни” на энергию взаимодействия U определяет вероятность перехода из промежуточного состояния $i' - k'(\varepsilon')$ в конечное $i - k(\varepsilon)$. Поскольку промежуточные состояния $i' - k'(\varepsilon')$ могут быть любыми, то уравнение ПСФО должно быть представлено в символическом, или операторном, виде:

$$\hat{D}(\omega) = \hat{d} + \hat{D}(\omega)\hat{\chi}(\omega)\hat{U} . \quad (3.12)$$

“Время жизни” $\hat{\chi}(\omega)$, согласно соотношению неопределенности, равно обратной энергии, необходимой для возбуждения промежуточного электрон - дырочного состояния $i' - k'(\varepsilon')$. Это состояние может возникнуть после поглощения фотона, что приводит к “времени жизни” $\hat{\chi}_1(\omega) = \frac{1}{\omega - \omega_{k'i'}}$, где $\omega_{k'i'} = E_{k'} - E_{i'}$. Состояние $i' - k'(\varepsilon')$ может существовать также до поглощения фотона, что приводит к следующему вкладу

в $\chi(\omega)$: $\hat{\chi}_2(\omega) = \frac{1}{\omega + \omega_{k'}}$. Таким образом, оператор “времени жизни” промежуточного состояния записывается в виде:

$$\hat{\chi}(\omega) = \frac{1}{\omega - \hat{\omega}} + \frac{1}{\omega + \hat{\omega}}, \quad (3.13)$$

где $\hat{\omega}$ есть символическое выражение для энергии возбуждения промежуточного электрон - дырочного состояния. Взаимодействие U есть комбинация прямого V_{np} и обменного V_{ob} кулоновского межэлектронного взаимодействия $\hat{U} = \hat{V}_{np} - \hat{V}_{ob}$.

С помощью (3.12) можно предугадать возможные качественные особенности зависимости $D(\omega)$ от ω . Действительно, символическое решение (3.12) в виде

$$\hat{D}(\omega) = \frac{\hat{d}}{1 - \hat{\chi}(\omega)\hat{U}} \quad (3.14)$$

очень удобно для качественного анализа ПСФО. Например, нулям знаменателя в (3.14), то есть решениям уравнения

$$1 - \hat{\chi}(\Omega)\hat{U} = 0 \quad (3.15)$$

при некотором комплексном значении энергии $\Omega = \Omega_0 + i\Gamma$, соответствуют мощные максимумы в сечении поглощения фотонов атомами, именуемые гигантскими резонансами [1,AM]. Эти резонансы, расположенные при энергии фотона $\omega \sim \Omega_0$ и обладающие шириной Γ , имеют полностью многоэлектронную природу.

С помощью (3.12) можно легко понять и причину появления так называемых *интерференционных резонансов* [5]. В интерференционном резонансе при энергии фотона ω_{IP} большая величина амплитуды ионизации, к примеру, наружной оболочки D_H , оказывается много больше соответствующего одноэлектронного значения d_H . Это достигается благодаря большой величине амплитуды взаимодействия фотона с внутренней оболочкой $D_B(\omega_{IP})$, сильно связанной с наружной оболочкой благодаря межэлектронному взаимодействию U_{BH} . В результате амплитуда перехода практически полностью определяется резонансным вкладом корреляционного члена

$$\hat{D}_H(\omega_{IP}) \approx D_B(\omega_{IP})\chi_B(\omega_{IP})U_{BH} \quad (3.16)$$

Однако вдали от резонансной частоты вклады обоих слагаемых могут быть сравнимы, и тогда необходимо учитывать оба слагаемых. Причем эти слагаемые могут быть как одного, так и разных знаков.

В корреляционных минимумах [8,9], расположенных при частотах ω_{KM} , полная амплитуда фотоионизации определенной оболочки может быть очень мала вследствие деструктивной интерференции прямой и корреляционной амплитуд, т.е. $D_H(\omega_{KM}) \approx 0$, тогда как $d_H \neq 0$ и $D_B(\omega_{KM})\chi_B(\omega_{KM})U_{BH} \approx -d_H$.

В конкретных расчетах уравнение (3.12) решается численно с помощью компьютеров. Для этого вместо символической формы уравнения (3.12) следует воспользоваться матричной формой записи. В этом случае матричные элементы амплитуды поглощения фотона $\langle v_2 | \hat{D}(\omega) | v_1 \rangle$ выражаются через их значения в одноэлектронном приближении $\langle v_2 | \hat{d} | v_1 \rangle$, матричные элементы оператора $\hat{\chi}(\omega)$, и матричные элементы межэлектронного взаимодействия $\langle v_1 v_2 | \hat{U} | v'_1 v'_2 \rangle$. В матричной форме уравнение (3.12) имеет следующий вид [9, АЧ]

$$\langle v_2 | \hat{D}(\omega) | v_1 \rangle = \langle v_2 | \hat{d} | v_1 \rangle + \left(\sum_{\substack{v_3 > F \\ v_4 \leq F}} - \sum_{\substack{v_4 > F \\ v_3 \leq F}} \right) \frac{\langle v_3 | \hat{D}(\omega) | v_4 \rangle \langle v_4 v_2 | \hat{U} | v_3 v_1 \rangle}{\omega - E_3 + E_4 + i\delta} \quad (3.17)$$

где

$$\langle v_1 v_2 | \hat{U} | v'_1 v'_2 \rangle = \langle v_1 v_2 | \hat{V} | v'_1 v'_2 \rangle - \langle v_1 v_2 | \hat{V} | v'_2 v'_1 \rangle. \quad (3.18)$$

В уравнении (3.17) суммирование по возбужденным одноэлектронным состояниям включает также интегрирование по энергии сплошного спектра, а $i\delta$ указывает правило обхода полюса при интегрировании по энергии, $\delta \rightarrow +0$.

Проиллюстрируем использование техники диаграмм Фейнмана, описанной в главе 2, на примере уравнения (3.17). Обозначим, согласно «словарю» главы 2, пунктирной линией налетающий фотон, волнистой вертикально ориентированной линией - кулоновское взаимодействие, сплошной линией со стрелкой направо - электрон, а со стрелкой налево - дырку, и круглым заштрихованным блоком - оператор взаимодействия фотона с электромагнитным полем. Тогда можно изобразить (3.17) графически следующим образом

$$(3.19)$$

Диаграммы (3.19) представляют процесс поглощения фотона, разворачивающийся во времени, причем в начальном состоянии присутствует лишь фотон и невозбужденный атом, а в конечном - возбужденный электрон и дырка. Диаграмма (3.19а) [см. (2.64)] описывает поглощение фотона в одноэлектронном приближении. Диаграммы (3.19б,в) [см. (2.66), (2.67б)] есть диаграммы “вперед во времени”, а (3.19г,д) - “с обращением времени” [см. (2.67б)]. Сравнивая (3.19) и (3.17), можно заключить, что промежуточным состояниям, обозначенным вертикальной пунктирной линией или рассечением в (3.19), соответствуют энергетические знаменатели $\omega - E_3 + E_4$ и $\omega + E_3 - E_4$. По промежуточным состояниям v_3, v_4 , согласно правилам «грамматики» из главы 2, осуществляется суммирование и интегрирование в амплитуде. В результате, к примеру, вклад члена (3.19б) в $\langle v_2 | \hat{D}(\omega) | v_1 \rangle$ оказывается пропорциональным полному числу воздействующих электронов, что отражается в наличии суммы по $v_4 \leq F$ в (3.17).

Вклад частей диаграмм “вперед во времени” (3.19б,в) с одним членом в сумме по $v_4 \leq F$, а именно $v_4 = v_2$, может быть учтен выбором волновой функции электрона в конечном состоянии - $\varphi_{v_1}^{N(v_2)}(x)$ (см., к примеру, [AM]).

Важным элементом ПСФО является эффективное взаимодействие $\hat{\Gamma}(\omega)$, которое отличается от чисто кулоновского взаимодействия поправками, обусловленными виртуальным (временным) возбуждением атомных электронов. Уравнение для $\hat{\Gamma}(\omega)$ можно получить, считая, что воздействие одного электрона на другой представляет собой некоторое эффективное внешнее поле $U_{v_3 v_4}^{eff}(\vec{r})$, которое зависит не только от \vec{r} ,

но и от состояния воздействующего электрона v_3, v_4 . Подставляя вместо дипольного оператора в (3.17) кулоновское и эффективное взаимодействие, приходим к уравнению для матричных элементов [АМ, АМУ, АЧ, 4]:

$$\langle v_2 v_3 | \hat{\Gamma}(\omega) | v_1 v_4 \rangle = \langle v_2 v_3 | \hat{U} | v_1 v_4 \rangle + \left(\sum_{\substack{v_5 > F \\ v_6 \leq F}} - \sum_{\substack{v_6 > F \\ v_5 \leq F}} \right) \frac{\langle v_2 v_5 | \hat{\Gamma}(\omega) | v_1 v_6 \rangle \langle v_6 v_3 | \hat{U} | v_5 v_4 \rangle}{\omega - E_5 + E_6 + i\delta} \quad (3.20)$$

Для решения (3.17) и (3.20) (детали описаны в [АЧ]) ХФ волновые функции представляются в виде (3.5). Интегрирование по угловым и суммирование по спиновым переменным производится аналитически. После этого вместо (3.19) и (3.20) получаются уравнения для матричных элементов радиальных частей амплитуды фотопоглощения $D(\omega)$ и эффективного межэлектронного взаимодействия $\Gamma(\omega)$. Внешне эти уравнения почти не отличаются от (3.19) и (3.20). Однако состояние v задается уже всего двумя квантовыми числами - $n(E)$ и l . Вклад частей диаграмм “вперед во времени” (3.19 б,в) с одним членом в сумме по $v \equiv nl \leq F$, а именно $v_2 = n_2 l_2$, может быть учтен выбором радиальной волновой функции электрона в конечном состоянии $R_{n_1(E_1)l_1}^{LS}(r)$ [4, АМ, АМУ, АЧ].

В наших вычислениях в качестве одноэлектронных обычно используются функции $R_{n_1(E_1)l_1}^{LS}(r)$. Чтобы избежать двукратного учета одних и тех же матричных элементов при вычислении амплитуды поглощения фотонов, уравнение (3.17) модифицируется: в него перед матричным элементом взаимодействия вводится соответствующий оператор (см. [4, АЧ]). Результаты наших расчетов в рамках ПСФО приводятся в Главе 4.

3.3. Выходы за рамки ПСФО

ПСФО как приближенный метод обладает определенными ограничениями. Как оказалось, выход за его рамки бывает весьма важен для успешного описания данных эксперимента, главным образом касающегося процессов, идущих вблизи порогов ионизации внутренних или промежуточных оболочек.

ПСФО имеет два существенных недостатка, которые непосредственно видны из уравнения (3.17) и диаграмм (3.18). Во-первых, в качестве одноэлектронных энергий вакансий в знаменатель (3.17) входят их ХФ значения. Во-вторых, вылетающий

электрон, согласно диаграмме (3.18в), взаимодействует с вакансией (дыркой) чисто кулоновским потенциалом V вместо эффективного взаимодействия Γ , определяемого (3.19).

Выход за рамки ПСФО представляет собой весьма сложную теоретическую проблему. Он упирается в первую очередь в необходимость учета взаимодействия не одной пары электрон-дырка как в ПСФО, а, по меньшей мере, двух таких сосуществующих одновременно пар. Для того чтобы учесть взаимодействие двух пар, требуется рассмотреть движение двух взаимодействующих электронов в фиксированном поле атома с двумя дырками, т.е. фактически решить задачу трех тел. Как хорошо известно, задача эта сама по себе весьма сложна, а в общей проблеме учета многоэлектронных корреляций в атомах она представляет собой некий промежуточный этап. Вследствие этого выход за рамки ПСФО осуществляется приближенно, путем создания методов, устраняющих ограничения ПСФО по возможности наиболее просто.

Мы начнем с разработанного нами метода учета перестройки электронных оболочек в процессе ионизации [6,10]. В основном этот метод, названный обобщенным ПСФО (ОПСФО), сводится к следующему. Во-первых, энергии дырочных состояний (или, что то же самое, потенциалы ионизации электронов) заменяются их более точными теоретическими или даже экспериментальными значениями. Заметим, что в рамках ПСФО волновые функции всех вакансий рассматриваются как решения уравнения (3.1), где суммирование выполняется по всем i , от 1 до N , где N – полное число электронов в рассматриваемом атоме. Для возбужденного электрона, или для электрона в сплошном спектре, решения (3.1) являются волновыми функциями дополнительного $(N+1)$ -го электрона. Однако более естественно учесть присутствие вакансии i , возникшей после фотопоглощения, как было описано в конце параграфа 3.1. Появление этой вакансии модифицирует уравнение, которое определяет волновую функцию возбужденного или вылетающего электрона. Вместо (3.1) волновая функция должна определяться уравнением, в котором из суммы по всем атомным электронам удаляется один член, соответствующий состоянию электрона до вылета. В результате имеем для $\varphi_k(x)$ (состояние $k > F$ с энергией ε_k) вместо (3.1) следующее уравнение:

$$-\frac{\Delta}{2}\varphi_k(x) - \frac{Z}{r}\varphi_k(x) + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \int \varphi_j^*(x') \frac{1}{|\vec{r}' - \vec{r}|} [\varphi_j(x')\varphi_k(x) - \varphi_k(x')\varphi_j(x)] dx' = \varepsilon_k \varphi_k(x) \quad (3.21)$$

В методе ПСФО используются волновые функции возбужденных состояний, определяемые из уравнения (3.21). При этом дырочные состояния берутся одинаковыми до поглощения и после поглощения фотона, поэтому такие функции $\varphi_k(x)$ называются функциями, определенными в поле “замороженного” остова. Однако физически ясно, что электроны остова также должны реагировать на появление вакансии i и изменять свои волновые функции, и, как следствие, поле, в котором движется вылетающий электрон.

Вылетающий или возбужденный электрон k ($=v_1$) оказывается не в поле так называемого “замороженного” остова с вакансией i ($=v_2$), а в поле остова, перестроенного вследствие образования вакансии. Это заметно сказывается на волновых функциях $\varphi_k(x)$ ($=\varphi_{v_1}$). Последние определяются уравнением ХФ (3.20) для $k > F$, причем в сумме по j исключается член с $j = i$. При этом волновые функции занятых состояний другие, чем те, которые определяются из (3.1). А именно, функции заполненных электронных состояний находятся из уравнений (3.20), в которых в сумме по j также устранен член $j = i$. Эти функции определяют состояния остова, полностью перестроенные вследствие появления вакансии. В рамках ОПСФО аналогично модифицируются и одноэлектронные функции промежуточных состояний - все они находятся решением уравнения (3.20), где в сумме по j устраняется член с $j = i$. Соответственно, уравнения ПСФО должны быть изменены, и вместо (3.17) они принимают следующий вид:

$$\langle k | \hat{D}(\omega) | i \rangle = \langle k | \hat{d} | i \rangle + \sum_{v_3, v_4 \neq i} \frac{\langle v_3 | \hat{D}(\omega) | v_4 \rangle (n_{v_4} - n_{v_3}) \langle v_4 k | U | v_3 i \rangle}{\varepsilon_{v_4} - \varepsilon_{v_3} + \omega + i\eta(1 - 2n_{v_3})} \quad (3.22)$$

Эта система уравнений представляет собой обобщенную версию ПСФО или ОПСФО. Она выходит за пределы теоретически последовательного подхода ПСФО за счет учета влияния статической перестройки атомной системы. В результате этой перестройки, или релаксации, поле иона, действующего на фотоэлектрон, оказывается измененным, что приводит и к изменению хартри-фоковских значений энергии уровней. Однако обычно в расчетах ОПСФО, как уже упоминалось выше, в качестве энергий вакансии используются экспериментальные потенциалы ионизации вместо хартри-фоковских значений.

Применимость метода статической перестройки определяется следующими неравенствами характерных времен

$$\tau_{пер} \ll \tau_e < \tau_i \quad (3.23)$$

где $\tau_{пер}$ – время перестройки атомных оболочек, τ_e – время вылета электрона из атома, τ_i – время жизни вакансии i . В силу этих неравенств в методе ОПСФО пренебрегается влиянием процесса распада вакансий.

Результаты ОПСФО заметно отличаются от результатов ПСФО вблизи порогов промежуточных оболочек, в особенности, если сечение ионизации данной оболочки сосредоточено в основном вблизи ее порога. С ростом энергии фотоэлектрона влияние перестройки и изменения положения порогов ионизации быстро уменьшаются.

Вблизи порогов внутренних оболочек, наряду с упомянутым выше смещением порога ионизации по сравнению с ХФ значением и перестройкой электронных оболочек вследствие образования вакансий, следует принять во внимание и Оже - распад образовавшейся вакансии. В процессе распада, по меньшей мере один Оже - электрон покидает атом и, как следствие, электрон, изначально выбитый под действием внешнего поля, оказывается движущимся в поле атома с двумя (или более), а не с одной вакансией. Учесть точно всю эту сложнейшую динамику весьма трудно. Однако вместо этого можно существенно упростить решение проблемы, если распад вакансии происходит достаточно быстро, т.е. выполняется условие

$$\tau_i \sim \frac{1}{\gamma_i} < \tau_e \sim \frac{r_i}{\sqrt{2\varepsilon_k}} \quad (3.24)$$

где γ_i - полная ширина i -го состояния, r_i - радиус i -ой оболочки. Тогда уже в рамках уравнения ПСФО (3.17) можно использовать в качестве одноэлектронных функций $\varphi_{v_1, v_3}(x)$ решения уравнения (3.1) с $v_1, v_3 > F$, для которых в сумме по j устраняется не один член $j = v_2$ (или v_4), как в ОПСФО, а два, представляющие оба электрона, покинувшие атом вследствие Оже - распада вакансий v_2 (или v_4) [11,12]. В результате этого фотоэлектрон движется в поле, по крайней мере, двукратно заряженного иона

$$-\frac{\Delta}{2}\varphi_k(x) - \frac{Z}{r}\varphi_k(x) + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq p, q}}^N \int \varphi_j^*(x') \frac{1}{|\vec{r}' - \vec{r}|} [\varphi_j(x')\varphi_k(x) - \varphi_k(x')\varphi_j(x)] dx' = \varepsilon_k \varphi_k(x) \quad (3.25)$$

Здесь $i \rightarrow p, q, \varepsilon_A$ есть доминирующий канал Оже-распада дырки i .

Соответственно, система уравнений (3.22) должна быть модифицирована путем удаления двух членов из суммы по ν в правой части: $\nu_3, \nu_4 \neq p, q$. Это приближение

называется ОПСФОП. С определенными таким способом волновыми функциями рассчитываются необходимые матричные элементы, и решается уравнение (3.17).

В некоторых случаях специально выделенным оказывается какое-то одно состояние “2 электрона - 2 дырки”. Сравнительно нетрудно учесть его взаимодействие с возбуждениями электрон - дырка, взаимодействие между которыми в свою очередь учитывается в рамках ПСФО [13,14].

Весьма часто, при необходимости выйти за рамки ПСФО и ОПСФО, это осуществляется с помощью комбинирования этих приближений и методов многочастичной теории возмущений. К примеру, процесс образования электрон - дырочной пары описывается в рамках ПСФО, а взаимодействие вылетающего фотоэлектрона с другим электроном, что приводит также и к его выбиванию из атома, может учитываться по теории возмущений [15].

При вычислениях амплитуд и матричных элементов в качестве базисных используются Хартри-Фоковские (ХФ) волновые функции. Однако одноэлектронные ХФ энергии для основных и возбужденных состояний многоэлектронных систем часто существенно отличаются от экспериментальных энергий связи. Потенциалы ионизации, полученные в приближении ХФ $I_{nl}^{X\Phi}$, можно уточнить, используя теорию возмущений [16] для вычисления так называемой собственно - энергетической части одночастичной функции Грина Σ и поправки к энергиям дискретных состояний. Функция Грина одной частицы в нулевом приближении обсуждалась в предыдущем разделе (см формулу (2.28)), при этом указывалось, что ее полюса определяют энергии связи электронов в одночастичном приближении (приближении ХФ). Точная функция Грина, знаменатель которой имеет нули при правильных значениях потенциалов ионизации, определяется соотношением (2.34). Таким образом, правильные значения одночастичных энергий состояний j можно представить в следующем виде:

$$E_j = E_j^{X\Phi} + Re\Sigma_{E_j}, \quad (3.26)$$

где дополнительное слагаемое Σ_E и представляет собой собственно-энергетическую часть функции Грина. По сути дела она близка по смыслу к потенциалу W , введенному в разделе 2 (см формулу (2.32) и диаграмму (2.37е)), однако имеет более сложное содержание. Поэтому можно записать уравнение для точной функции Грина в виде, аналогичном (2.32):

$$G(\vec{r}, \vec{r}', E) = G_0(\vec{r}, \vec{r}', E) + \int G_0(\vec{r}, \vec{r}'', E) \Sigma_E(\vec{r}'', \vec{r}''') G(\vec{r}''', \vec{r}', E) d\vec{r}'' \quad (3.27)$$

где G_0 - функция Грина в приближении ХФ, а потенциал Σ_E зависит от энергии частицы и двух координат, т.е. имеет нелокальный характер. Это объясняется тем, что приближение ХФ (3.1) уже учитывает часть межэлектронного взаимодействия – прямого кулоновского и нелокального обменного. Оставшаяся часть межэлектронного взаимодействия определяется набором более сложных процессов (диаграмм), которые описывают нелокальное взаимодействие между электронами в более высоких порядках теории возмущений и обозначены как Σ_E . По сути, собственно-энергетическая часть одночастичной функции Грина играет роль нелокального, зависящего от энергии, корреляционного потенциала.

Во втором порядке теории возмущений по межэлектронному взаимодействию в диаграммном представлении матричный элемент собственно-энергетической части Σ_E между состояниями i и i' представляется в виде

$$\begin{aligned}
 \text{Diagram 1} &= \text{Diagram 2} + \text{Diagram 3} + \\
 &+ \text{Diagram 4} + \text{Diagram 5}
 \end{aligned}
 \tag{3.28}$$

Первые два слагаемых представляют прямое и обменное взаимодействия для процессов “вперед во времени”, а последующие два – то же для процессов, обращенных во времени. Суммирование и интегрирование ведется по всем промежуточным состояниям k , p и q . Физически эти диаграммы описывают поляризацию электронов атомного остова под влиянием рассматриваемого электрона. Аналитически матричный элемент (3.28) записывается в виде:

$$\langle i | \Sigma_E | i' \rangle = \left(\sum_{\substack{k_1 > F \\ k_2 > F \\ k_3 \leq F}} + \sum_{\substack{k_1 \leq F \\ k_2 \leq F \\ k_3 > F}} \right) \frac{\langle i, k_3 | \hat{U} | k_2, k_1 \rangle \langle k_1, k_2 | \hat{V} | k_3, i' \rangle}{E - E_{k_1} - E_{k_2} + E_{k_3} + i\delta(1 - 2n_{k_1})}
 \tag{3.29}$$

Однако следует подправить не только энергию состояния, но и волновую функцию. Для этого был разработан метод вычисления, основанный на использовании уравнения Дайсона [17,18,19], которое аналогично уравнению (2.33). В рамках этого

метода волновая функция ψ_{nl} , описывающая связанное состояние электрона с энергией E_{nl} , удовлетворяет следующему интегральному уравнению [19]:

$$\hat{H}^{(0)}\psi_{nl}(\vec{r}) + \int \hat{\Sigma}_{E_{nl}}(\vec{r}, \vec{r}')\psi_{nl}(\vec{r}')d\vec{r}' = E_{nl}\psi_{nl}(\vec{r}). \quad (3.30)$$

Здесь $\hat{H}^{(0)}$ - статический гамильтониан атома в приближении Хартри - Фока, $\hat{\Sigma}_E(\vec{r}, \vec{r}')$ - собственно-энергетическая часть одночастичной функции Грина, которая в (3.30) играет роль нелокального потенциала, зависящего от энергии. Физический смысл эффектов, описываемых уравнением (3.30), состоит в учете влияния динамического поляризационного взаимодействия между рассматриваемым электроном и электронами остова. Вычисляя собственно-энергетическую часть, например, во втором порядке теории возмущений (3.24), и решая уравнение (3.26) на собственные значения, получаем новую энергию и новую волновую функцию электрона в состоянии nl , которую можно использовать в последующих вычислениях.

Литература к гл. 3

1. *Амусья М. Я., Черепков Н. А., Чернышева Л. В.* ЖЭТФ 1971. Т. 60. С. 160-174.
2. *Амусья М. Я., Чернышева Л. В.* Автоматизированная система исследования структуры атомов. М.-Л.: Наука, 1983, 180 с.
3. *Pines D., Bohm D.* Phys. Rev. 1952. V. 85. P. 332-341.
4. *Amusia M. Ya., Cherepkov N. A.* Case Studies in Atomic Physics. 1975. V. 5. P. 47-179.
5. *Амусья М. Я., Иванов В. К.* Успехи Физических Наук. 1987. Т. 152. С. 185-230.
6. VUV and Soft X-ray Photoionization. Ed. U. Becker and D.A. Shirley / *Amusia M. Ya.* N.-Y. – London: Plenum Press, 1996. P. 1-46.
7. *Amusia M. Ya.* Radiation Physics and Chemistry, 2004. V. 70. P. 237-251.
8. *Amusia M. Ya., Cherepkov N. A., Chernysheva L. V., Ivanov V. K.* Phys. Lett. A. 1972. V. 40, N 5. P. 361-362.
9. *Амусья М.Я., Иванов В.К., Черепков Н.А., Чернышева Л.В.* ЖЭТФ 1974. Т. 66. С. 1537-1549.
10. *Амусья М.Я., Иванов В.К., Шейнерман С.А., Шефтель С.И.* ЖЭТФ. 1980. V. 78, P. 910 - 923.
11. *Amusia M. Ya., Ivanov V. K., Kupchenko V. A.* J.Phys.B:At.Mol.Opt. Phys. 1985. V. 18. P. 3871-3879.
12. *Amusia M. Ya., Ivanov V. K., Kupchenko V. A.* J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 1981. V. 14. P. L667-L671.
13. *Amusia M. Ya., Kheifets A. S.* Phys. Lett A. 1981. V. 82, N 9. P. 407-411.
14. *Amusia M. Ya., Kheifets A. S.* Phys. Lett. A 1982. V. 89, N 9. P. 437-440.
15. *Amusia M. Ya., Gribakin G. F., Tsemekhman K.L., Tsemekhman V.L.* J. Phys. B. 1990. V. 23. P. 393-402.
16. *Amusia M. Ya., Cherepkov N. A., Chernysheva L. V., Shapiro S. G.* Phys. Lett A 1974. V. 46, N 6. P. 387-388.
17. *Грибакин Г. Ф., Иванов В. К., Кучиев М. Ю., Чернышева Л. В.* Препринт ФТИ им А. Ф. Иоффе №1096, Л.: изд. ЛИЯФ, 1987.
18. *Chernysheva L. V., Gribakin G. F., Ivanov V. K., Kuchiev M. Yu.* J.Phys.B: At.Mol.Opt.Phys.1988. V. 21. P. L419-L425.
19. *Грибакин Г. Ф., Гульцев Б. В., Иванов В. К., Кучиев М. Ю.* Изв. ВУЗов. Физика. 1990. Т. 33. С. 86-96.