

УДК 539.182

ОЦЕНКА АМПЛИТУД И ВЕРОЯТНОСТЕЙ МНОГОЭЛЕКТРОННЫХ ПЕРЕХОДОВ В АТОМАХ НА ОСНОВЕ МНОГОЧАСТИЧНОЙ ТЕОРИИ ВОЗМУЩЕНИЙ

В.А. Килин, Р.Ю. Килин

Томский политехнический университет

E-mail: vak@tpu.ru

Излагается подход к получению приближенных формул для оценки амплитуд и вероятностей многоэлектронных переходов в атомах. Приближенные формулы получены на основе точных, в рамках определенного порядка теории возмущений, выражений и физически обосновываются. Подход позволяет не только сравнительно просто оценивать вероятности переходов и сечения процессов, но и открывает возможность выявлять доминирующие физические механизмы переходов. Рассматриваются приближения встряски, резонанса в непрерывном спектре, резонанса в дискретном спектре, неортогональных орбиталей.

Введение

В работе [1] изложен единый методологический подход к теоретическому расчету спектральных характеристик многоэлектронных атомов с учетом корреляционных взаимодействий, основанный на применении нестационарной многочастичной теории возмущений (ТВ) в представлении вторичного квантования и квантовой теории углового момента. Проведение таких расчетов, особенно в случае сложных многоэлектронных переходов, требует определенного уровня квалификации в области теории атома и наличия соответствующего программного обеспечения. Предлагаемый в настоящей работе подход к получению приближенных формул для амплитуд и вероятностей многоэлектронных переходов в атомах и полученные результаты позволяют исследователю сравнительно просто и достоверно оценивать эти физические характеристики, основываясь на данных экспериментов и результатах расчетов других авторов. Подход дает возможность выявлять основные физические механизмы наблюдаемых переходов, что немаловажно для правильной трактовки экспериментальных данных и понимания физики многоэлектронных процессов. Приближенные формулы основаны на точных, в рамках определенного порядка ТВ, выражениях для амплитуд переходов. Приближения связаны с учетом в амплитудах лишь некоторых слагаемых, дающих основной вклад, и имеют определенное физическое обоснование.

Модельные оценки амплитуд и вероятностей переходов

В некоторых случаях вклады отдельных промежуточных одноэлектронных состояний k в точную, в рамках определенного порядка ТВ, амплитуду перехода значительно превосходят вклады других виртуальных состояний. Поэтому они могут быть использованы для приближенной оценки вероятности перехода. При этом упрощения, связанные с учетом в амплитуде лишь некоторых слагаемых, имеют физическое обоснование.

Нижеприводимые модельные оценки – резонанс в непрерывном спектре, резонанс в дискретном спектре, приближение неортогональных орбиталей, приближение встряски – показаны на примере трехэлектронного Оже-перехода (СО-перехода) $i_1 i_2 \rightarrow f_1 f_2 f_3 + q$

между начальным состоянием Φ_i с двумя вакансиями i_1 и i_2 и конечным Φ_f с тремя вакансиями f_1, f_2, f_3 и электроном e_q в непрерывном спектре, рассмотренного в [1]. Выражения для парциальных амплитуд переходов этого вида и соответствующие им фейнмановские диаграммы приведены в [1].

1. Резонанс в непрерывном спектре (континууме)

Это приближение справедливо, если переход наиболее вероятно осуществляется по двухступенчатой "траектории" через некоторое промежуточное состояние $k=k_0 > F$ непрерывного спектра, при котором энергетический знаменатель E_{klmn} какой-либо парциальной амплитуды обращается в нуль. Пусть такая ситуация имеет место в $(k=k_0)$, рис. 1.

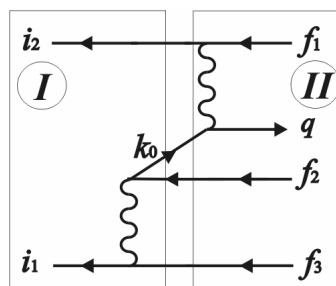


Рис. 1. Резонанс в непрерывном спектре (континууме)

На рисунке видно, что действительно имеет место двухступенчатая "траектория" перехода $i_1 i_2 \rightarrow f_1 f_2 f_3 + q$: (I) обычный Оже-распад $i_1 \rightarrow f_2 f_3 + k_0$ вакансии i_1 , в котором испускается промежуточный Оже-электрон k_0 ; заполнение вакансии i_2 электроном из оболочки f_2 , и (II) передача, за счет кулоновского взаимодействия, дополнительной энергии промежуточному Оже-электрону k_0 , переводящая его в состояние q .

Пусть при этом мнимая часть $\text{Im} M_4^{(1)} = -\pi \langle k_0 i_1 | \hat{u} | f_2 f_3 \rangle \langle i_2 q | \hat{u} | f_1 k_0 \rangle$ доминирует над вкладом всех остальных промежуточных состояний. Тогда вероятность перехода $i_1 i_2 \rightarrow f_1 f_2 f_3 + e_q$ может быть оценена следующим образом:

$$\Gamma \cong \Gamma_A^i \left| \pi \langle i_2 q | u | f_1 k_0 \rangle \right|^2, \quad (1)$$

где Γ_A^i – вероятность Оже-перехода $i_1 \rightarrow f_2 f_3 + k_0$, в котором испущен промежуточный Оже-электрон k_0 с энергией $\varepsilon_{k_0} \approx \varepsilon_{f_2} + \varepsilon_{f_3} - \varepsilon_{i_1}$. Второй множитель описывает уничтожение электрон-дырочной пары (k_0, i_2) и порождение пары (e_q, f_1) , когда Оже-электрон приобретает дополнительную энергию $\Delta\varepsilon_q \approx \varepsilon_{k_0} + \varepsilon_{f_1} - \varepsilon_{i_2}$.

2. Резонанс в дискретном спектре

Приближение справедливо, если начальное состояние лежит близко по энергии к какому-либо промежуточному состоянию $k = \bar{k} \leq F$ дискретного спектра и, следовательно, эти состояния могут сильно смешиваться. При этом энергетический знаменатель E_{klmn} какой-либо парциальной амплитуды становится мал или даже обращается в нуль, что приводит к значительному превосходству вклада указанного состояния в полную амплитуду перехода. Пусть, например, такая ситуация имеет место в $M_1^{(1)}(k = \bar{k} \leq F)$, рис. 2.

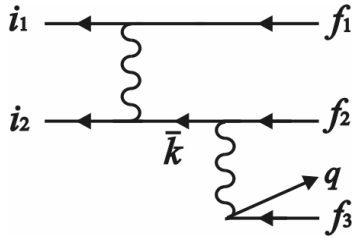


Рис. 2. Резонанс в дискретном спектре

Тогда возможна следующая оценка амплитуды:

$$M_1^{(1)}(\bar{k}) = \sum_k \frac{\langle \bar{k} q | u | f_2 f_3 \rangle \langle i_1 i_2 | u | f_1 \bar{k} \rangle}{\Delta\varepsilon},$$

где $\Delta\varepsilon \approx \varepsilon_{i_1} + \varepsilon_{i_2} - \varepsilon_{f_1} - \varepsilon_{\bar{k}}$ есть малая величина. В этом случае начальное состояние $\Psi_i^{(0)}$ с двумя вакансиями i_1 и i_2 и промежуточное состояние $\Psi_{f\bar{k}}^{(0)}$ с двумя вакансиями f_1 и $\bar{k}$ являются почти вырожденными и, следовательно, могут смешиваться, так что реальное состояние описывается их линейной комбинацией $\tilde{\Psi}_i = c_1 \Psi_i^{(0)} + c_2 \Psi_{f\bar{k}}^{(0)}$. Смешивание будет сильным ($c_1 \approx c_2$), если велик матричный элемент взаимодействия этих состояний, $\langle i_1 i_2 | u | f_1 \bar{k} \rangle \approx \varepsilon$. Поскольку $\langle \Psi_{f\bar{k}}^{(0)} | \hat{V} | \Psi_i^{(0)} \rangle = 0$, а матричный элемент $\langle \Psi_{f\bar{k}}^{(0)} | \hat{V} | \Psi_{f\bar{k}}^{(0)} \rangle = \langle k q | u | f_2 f_3 \rangle \neq 0$ описывает амплитуду обычного Оже-распада вакансии $\bar{k}, \bar{k} \rightarrow f_2 f_3 + q$, вероятность трехэлектронного Оже-распада сильно смешанного состояния будет определяться, в основном, вероятностью Оже-распада $\bar{k} \rightarrow f_2 f_3 + q$ в присутствии дополнительной вакансии f_1 .

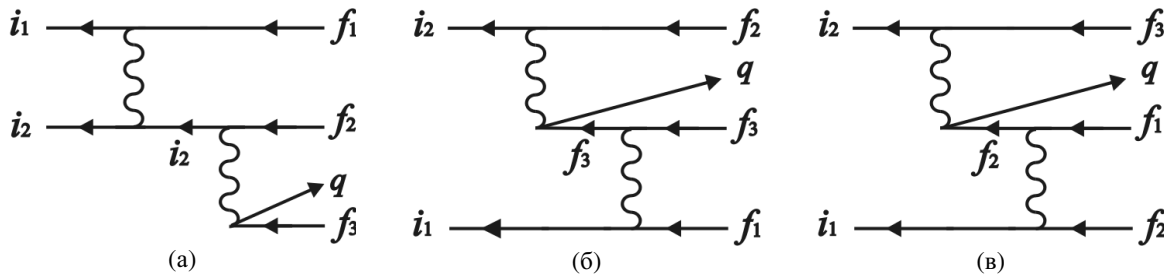


Рис. 3. Приближение неортогональных орбиталей

Таким образом, в рассматриваемом случае вероятность перехода $i_1 i_2 \rightarrow f_2 f_3 + q$ можно оценить как

$$\Gamma \cong \Gamma_A^{\bar{k}} \frac{|\langle i_1 i_2 | u | f_1 \bar{k} \rangle|^2}{\Delta\varepsilon + i \Gamma_{\bar{k}}/2}, \quad (2)$$

где величина $\Delta\varepsilon$ называется дефектом резонанса, а $\Gamma_A^{\bar{k}}$ – ширина промежуточного состояния $\bar{k}$ относительно Оже-распада $\bar{k} \rightarrow f_2 f_3 + q$, учет которой необходим в случае точного или почти точного вырождения начального и промежуточного состояний. Второй множитель в (2) отвечает за степень смешивания состояний.

3. Приближение неортогональных орбиталей

Возможен случай, когда вклады некоторых промежуточных состояний в амплитуду перехода значительно превосходят вклады других промежуточных состояний из-за больших значений кулоновских матричных элементов, входящих в числитель парциальных амплитуд. Таковыми обычно являются матричные элементы, содержащие две и более одинаковые радиальные одноэлектронные волновые функции.

Можно, например, ожидать, что матричные элементы $\langle i_1 i_2 | u | f_1 i_2 \rangle$ и $\langle f_{2,3} i_1 | u | f_{2,3} f_1 \rangle$, содержащиеся в парциальных амплитудах $M_1^{(1)}$ при $k = i_2$ (рис. 3, а), $M_5^{(1)}$ при $k = f_3$ (рис. 3, б) и $M_6^{(1)}$ при $k = f_2$ (рис. 3, в) являются большими.

Рассмотрим их сумму, пренебрегая остальными промежуточными состояниями и парциальными амплитудами.

$$M^{(1)} \approx \langle i_2 q | u | f_2 f_3 \rangle \times \frac{\langle i_1 f_2 | u | f_1 f_2 \rangle + \langle f_3 i_1 | u | f_3 f_1 \rangle + \langle i_1 i_2 | u | f_1 i_2 \rangle}{\varepsilon_{i_1} - \varepsilon_{f_1}},$$

в которой первый множитель описывает амплитуду Оже-перехода $i_2 \rightarrow f_2 f_3 + q$, а второй можно представить в виде

$$\frac{\langle i_1 | F^{(f_2, f_3)} - F^{(i_2)} | f_1 \rangle}{\varepsilon_{i_1} - \varepsilon_{f_1}}.$$

Как видно из определения, $F^{(f_2, f_3)}$ и $F^{(i_2)}$ представляют поправки к самосогласованному полю атома, связанные с отсутствием электрона i_2 в начальном состоянии и электронов f_2 и f_3 – в конечном. Действительно, рассмотрим одноэлектронные состояния $\tilde{i}_1$ и $\tilde{f}_1$, удовлетворяющие уравнениям Хартри-Фока

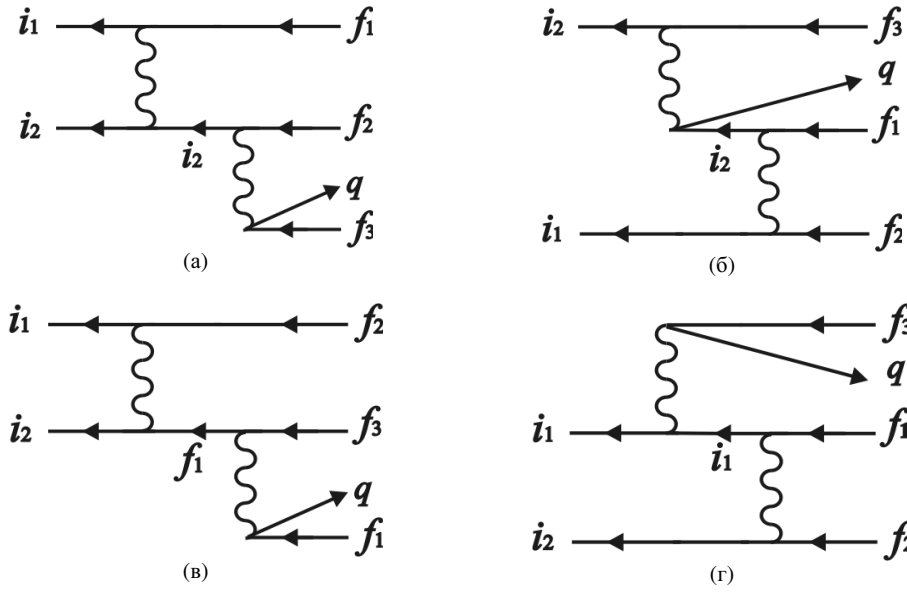


Рис. 4. Диаграммы приближения "встряски"

$$H_{i_2}^{(HF)} |\tilde{i}_1\rangle = \varepsilon_{\tilde{i}_1} |\tilde{i}_1\rangle, \quad H_{f_2 f_3}^{(HF)} |\tilde{f}_1\rangle = \varepsilon_{f_2 f_3} |\tilde{f}_1\rangle,$$

в которых гамильтонианы $H_{i_2}^{(HF)}$ и $H_{f_2 f_3}^{(HF)}$ не содержат состояния i_2 и f_2, f_3 , соответственно. Тогда

$$\frac{\langle i_1 | F^{(f_2, f_3)} - F^{(i_2)} | f_1 \rangle}{\varepsilon_{i_1} - \varepsilon_{f_1}} \approx \frac{\langle \tilde{i}_1 | H_{i_2}^{(HF)} - H_{f_2 f_3}^{(HF)} | \tilde{f}_1 \rangle}{\varepsilon_{\tilde{i}_1} - \varepsilon_{\tilde{f}_1}} \approx \langle \tilde{i}_1 | \tilde{f}_1 \rangle,$$

где $\langle \tilde{i}_1 | \tilde{f}_1 \rangle$ есть интеграл перекрытия между одноэлектронными волновыми функциями $\tilde{i}_1$ и $\tilde{f}_1$, рассчитанными в самосогласованном поле атома с вакансией i_2 или вакансиями f_2 и f_3 , соответственно.

Таким образом, вероятность перехода $i_1 i_2 \rightarrow f_1 f_2 f_3 + q$ можно оценить по формуле

$$\Gamma \cong \Gamma_A^{i_2} |\langle \tilde{i}_1 | \tilde{f}_1 \rangle|^2, \quad (3)$$

где $\Gamma_A^{i_2}$ – вероятность Оже-перехода $i_2 \rightarrow f_2 f_3 + e_q$. Выражение (3) соответствует приближению неортогональных орбиталей [2].

4. Приближение "встряски"

Можно заметить, что большие значения кулоновских матричных элементов могут содержаться, например, в парциальных амплитудах $M_1^{(1)}$ при $k=f_2$ (рис. 4, а), $M_6^{(1)}$ при $k=i_2$ (рис. 4, б), $M_2^{(1)}$ при $k=f_1$ (рис. 4, в) и $M_9^{(1)}$ при $k=i_1$ (рис. 4, г).

Оценим вклад этих промежуточных состояний, пренебрегая вкладами всех остальных. Выполняя преобразования, аналогичные сделанным в предыдущем разделе, нетрудно получить следующее выражение:

$$M^{(1)} \approx \langle i_1 i_2 | u | f_1 f_2 \rangle \langle \tilde{q} | \tilde{f}_3 \rangle, \\ \langle \tilde{q} | \tilde{f}_3 \rangle = \frac{\langle q | F^{(f_1)} + F^{(f_2)} - F^{(i_1)} - F^{(i_2)} | f_3 \rangle}{\varepsilon_q - \varepsilon_{f_3}},$$

где $\langle \tilde{q} | \tilde{f}_3 \rangle$ есть интеграл перекрытия между одноэлектронными волновыми функциями $\tilde{q}$ и $\tilde{f}_3$, рассчитанными в поле атома с вакансиями i_1, i_2 и f_1, f_2 ,

соответственно. Выражение описывает изменение самосогласованного поля атома при заполнении вакансий i_1, i_2 электронами из оболочек f_1, f_2 . Это позволяет рассматривать переход происходящим в два этапа: на первом этапе с амплитудой вероятности $\langle i_1 i_2 | u | f_1 f_2 \rangle$ заполняются обе начальные вакансии i_1 и i_2 двумя электронами из оболочек f_1 и f_2 , сильно меняя атомное поле; высвободившаяся на первом этапе энергия затрачивается на "стряхивание" третьего электрона из оболочки f_3 за счет внезапного изменения самосогласованного поля атома (иона).

Таким образом, в приближении внезапного возмущения [3], или "встряски" получается следующая оценка вероятности перехода $i_1 i_2 \rightarrow f_1 f_2 f_3 + q$:

$$\Gamma \cong 2\pi |\langle i_1 i_2 | u | f_1 f_2 \rangle|^2 |\langle \tilde{q} | \tilde{f}_3 \rangle|^2. \quad (4)$$

Поскольку интеграл перекрытия $\langle \tilde{q} | \tilde{f}_3 \rangle$ между волновыми функциями дискретного и непрерывного спектра пропорционален величине $(\varepsilon_q - \varepsilon_{f_3})^{-1}$, механизм встряски может давать существенный вклад в вероятность таких переходов, в которых испускается достаточно медленный электрон. Этот вывод был неоднократно подтвержден нашими расчетами [4–13] и работами других авторов.

Заключение

Аналогичным образом, анализируя вклады различных промежуточных состояний, можно получать приближенные формулы для оценки вероятностей корреляционных переходов других типов, таких как двойные Оже-переходы [4–6], спутниковые корреляционные Оже-переходы [7], двойная автоионизация [8], автоионизация двукратно возбужденных состояний [9], корреляционные радиационные переходы [10], трехэлектронные радиационные переходы [11], двойная фотоионизация [12], тройная фотоионизация [6].

Однако, при оценивании вероятностей и сечений переходов по приближенным формулам типа

(1–4) важно иметь в виду следующие два обстоятельства. Во-первых, каждый из четырех рассмотренных механизмов может реализоваться при более, чем одном наборе соответствующих одноэлектронных состояний. Это не означает, что вероятность перехода будет равна сумме вероятностей из-за наличия интерференционных слагаемых,

$\left| \sum_{\alpha} M_{\alpha}^{(1)} \right|^2 \neq \sum_{\alpha} |M_{\alpha}^{(1)}|^2$. Последние могут либо существенно уменьшить результирующую вероятность, если частные значения оценочных амплитуд $M_{\alpha}^{(1)}$

имеют противоположные знаки, либо наоборот – увеличить, если амплитуды одного знака. Во-вторых, в совокупности вкладов в полную амплитуду могут оказаться слагаемые, отвечающие разным из рассмотренных модельных механизмов. И в этом случае интерференция различных парциальных каналов может существенно уменьшить или увеличить вероятность перехода.

В обоих случаях уже нельзя, строго говоря, приписывать переходу тот или иной механизм в качестве доминирующего – требуется учет всех корреляционных взаимодействий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Килин В.А. Методика расчета амплитуд и вероятностей переходов в атомах с учетом корреляций в рамках многочастичной нестационарной теории возмущений // Известия Томского политехнического университета. — 2004. — Т. 307. — № 6. — С. 6–11.
2. Купляускис З.Й., Купляускене Ф.В., Тутлис В.И. Об изучении возбужденных состояний атомов с использованием неортогональных радиальных орбиталей // Известия вузов. Физика. — 1981. — № 3. — С. 7–11.
3. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика. — М.: Наука, 1974. — 752 с.
4. Килин В.А., Ли И.С. Двойной Оже-распад в рамках МТВ // Известия вузов. Физика. — 1989. — № 7. — С. 78–82.
5. Carlson T.A., Krause M.O. Experimental Evidence for Double Electron Emission in an Auger Process // Phys. Rev. Lett. — 1965. — V. 14. — № 11. — P. 390–392.
6. Kilin V.A., Ehresmann A., Vollweiler F., Schartner K.-H., Schmoranzner H. Perturbation theory study of triple photoionization. I. Two-step approximations in triple photoionization of Kr in the exciting photon energy region of KrI 3d⁹ np resonances (90 eV–100 eV) // J. Phys. B.: Atom. Mol. Opt. Phys. — 1997. — V. 30. — № 24. — P. 5715–5727.
7. Kilin V.A., Lee I.S. Participator-spectator-vacancy satellites in Auger spectra. Probabilities and angular distribution // Proc. of XXII EGAS, Uppsala, Sweden, 1990. — P. 629–631.
8. Amusia M.Ya., Kilin V.A., Ehresmann A., Schmoranzner H., Schartner K.-H. Double-autoionization decay of resonantly excited single-electron state // J. Phys. B: Atom. Mol. Opt. Phys. — 1993. — V. 26. — № 26. — P. 1281–1300.
9. Kilin V.A., Ehresmann A., Schmoranzner H., Schartner K.-H. Indirect observation of new three electron Auger transitions by PIFS // Abstracts IV ECAMP, Riga, Latvia, 1992. — P. 167.
10. Kilin V.A., Kharlova A.N., Ehresmann A., Schmoranzner H., Schartner K.-H. Competition between non-correlative visible and correlative fluorescence transitions in KrIII // J. Phys. B: Atom. Mol. Opt. Phys. — 1995. — V. 28. — № 22. — P. 4723–4732.
11. Ehresmann A., Kilin V.A., Chernysheva L.V., Schmoranzner H., Amusia M.Ya., Schartner K.-H. Three-electron radiative transitions // J. Phys. B: Atom. Mol. Opt. Phys. — 1993. — V. 26. — № 5. — P. L97–L102.
12. Carter S. L., Kelly H.P. Double photoionization of neon and argon // Phys. Rev. A. — 1977. — V. 16. — № 4. — P. 1525–1534.

УДК 621.314

ДИНАМИКА ПАРАМЕТРА ПОРЯДКА В СТРУКТУРНОНЕУСТОЙЧИВОМ КРИСТАЛЛЕ

Е.Е. Слядников

Отдел проблем информатизации ТНЦ СО РАН. г. Томск

E-mail: slyad@cc.tpu.edu.ru

Теоретически показано, что мягкая мода в окрестности структурного перехода исходная структура — предпереходное состояние — конечная структура, вынужденного как изменением температуры, так и внешней силы, переторможена и, следовательно, динамика параметра порядка имеет релаксационный характер.

1. Введение

Экспериментально обнаружено, что кристалл, неустойчивый относительно структурного перехода исходная — конечная структура, вызванного как изменением температуры, так и внешней силы, в окрестности структурного перехода находится в предпереходном состоянии [1, 2]. Для теоретического описания структурного перехода и предпереходного состояния сформулирована микроскопическая модель [3], описывающая структурнонеустойчивый

кристалл как квантовую систему псевдоспинов. Причина возникновения предпереходного состояния в кристалле в том, что изменение внешнего воздействия (температуры, механической силы), стимулирующее структурный переход исходная — конечная структура, уменьшает площадь горба, разделяющего минимумы двухмного кристаллического потенциала атома. Это приводит к существенному увеличению квантового туннелирования атома и уменьшению асимметрии двухмного кристаллического потенциала. Возникает неустойчивость