ЖЭТФ, 2010, том 137, вып. 6, стр. 1043–1051

ИОНИЗАЦИЯ АТОМОВ ИТТЕРБИЯ ИЗ ВОЗБУЖДЕННОГО СОСТОЯНИЯ

А. Ю. Елизаров [a*], **И. И. Тупицын** [b**]

[a] *Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе Российской академии наук 194021, Санкт-Петербург, Россия*

[b] *Санкт-Петербургский государственный университет 198904, Санкт-Петербург, Россия*

Поступила в редакцию 6 июля 2009 г.

Приведены результаты численных расчетов сечений фотоионизации и ионизации электронным ударом атомов Yb из возбужденного состояния $6s6p$ ($^3\mathrm{P}_1$). Вычисления матричных элементов выполнены в многоэлектронном релятивистском и нерелятивистском приближениях с учетом наложения конфигураций и эффекта релаксации. Радиальная часть волновой функции электрона в сплошном спектре вычислялась при помощи решений одноконфигурационных уравнений Хартри – Фока и Дирака – Фока. Проведено сравнение сечений, рассчитанных релятивистским методом, с нерелятивистским приближением. Приводятся сравнения расчетов отношений радиационных приведенных матричных элементов и сдвига фаз волновых функций сплошного спектра для переходов $6p \to \varepsilon s$ и $6p \to \varepsilon d$ со значениями, полученными путем аппроксимации экспериментальных зависимостей углового распределения фотоэлектронов при фотоионизации из ориентированного возбужденного состояния ультрафиолетовым излучением.

1. ВВЕДЕНИЕ

Прогресс в развитии одномодовых кольцевых лазеров на красителях открыл возможности проведения экспериментальных исследований сверхтонкой структуры возбужденных состояний. Из исследований распределений фотоэлектронов по углу вылета относительно вектора линейной поляризации фотона можно получить полную информацию о динамике фотоионизационного процесса. Эксперименты с угловым разрешением по фотоионизации атомов были выполнены в работах [1, 2]. Теоретическое рассмотрение процесса фотоионизации с угловым разрешением было выполнено в следующем цикле работ [3–7]. В случае исследования углового распределения при ионизации из возбужденного ориентированного состояния выражение для углового распределения фотоэлектронов включает в себя сумму мультипольных вкладов не только второго, но и более высоких порядков [6, 8, 9]. Сравнение вычисленных величин, описывающих вид углового распределения фотоэлектронов, с экспериментальными значениями является тестом для различных теоретических моделей.

В экспериментальной работе [2] представлены значения отношений приведенных матричных элементов для переходов $6p \to \varepsilon s$ и $6p \to \varepsilon d$, полученные с помощью аппроксимации экспериментальных угловых распределений фотоэлектронов для атома Yb^* с открытой оболочкой $6s6p\,(^3P_1)$ в начальном состоянии. В этой работе рассматривался следующий процесс ионизации атома:

$$\mathrm{Yb}^*(6s6p)^3P_1 + \left\{ \begin{array}{c} \hbar\nu_{ph} \\ e_{ei} \end{array} \right\} \to$$
$$\to \left[\mathrm{Yb}^+(6s)^2S_{1/2} + \left\{ \begin{array}{l} e^-(s_{1/2}, d_{3/2,5/2}) \\ e^-(s,p,d,f,g) \end{array} \right\} \right], \qquad (1)$$

где e_{ei} — энергия электрона. В настоящей работе были рассчитаны парциальные сечения прямой фотоионизации (ph) и ионизации атома при помощи электронного удара (ei) и проведено сравнение отношения дипольных матричных элементов и разности фаз волновых функций сплошного спектра для переходов $6p \to \varepsilon s$ и $6p \to \varepsilon d$ с полученными экспериментально величинами. Данные по фотоионизации

*E-mail: a.elizarov@mail.ioffe.ru

**E-mail: tup@tup.usr.pu.ru

и ионизации атомов электронным ударом для атомов с незаполненными оболочками представлены не столь широко, как для атомов с заполненными оболочками. В настоящей работе мы используем многоконфигурационные методы Хартри–Фока (МКХФ, MCHF) и Дирака–Фока (МКДФ, MCDF) для вычисления матричных элементов переходов из возбужденного ориентированного состояния в континуум. Полученные теоретические результаты сравниваются с экспериментальными данными [2] для возбужденного состояния атома Yb*. Сечение ионизации вычислялось как в приближении «замороженного остова» [7], так и с учетом эффектов релаксации с использованием разных орбиталей начального и конечного состояний мишени [10]. В следующем разделе кратко описана теория, которая была использована при вычислении парциальных сечений прямой фотоионизации для систем с открытыми оболочками.

Плосковолновое приближение Борна (ПВПБ) с учетом возмущения волновой функции выбитого электрона электронами остова использовалось для вычисления полного сечения ионизации электронным ударом атомов Yb*. Матричные элементы в этом случае вычислялись с использованием многоэлектронных релятивистских и нерелятивистских волновых функций с учетом наложения конфигураций. Радиальные части волновых функций сплошного спектра получены из решения нерелятивистского уравнения Хартри–Фока и релятивистского уравнения Дирака–Фока. Результаты вычислений, учитывающих релятивистские эффекты, сравниваются с «нерелятивистскими» вычислениями для полных сечений ионизации электронным ударом и прямой фотоионизации атомов Yb*.

2. ТЕОРИЯ

2.1. Сечения фотоионизации и ионизации электронным ударом

Парциальное сечение прямой фотоионизации в дипольном приближении представим в виде [7] (в атомных единицах)

$$\sigma^{ph}(l_\varepsilon,\varepsilon) = \frac{4\pi^2}{3}\,\frac{\omega}{c}\,\frac{1}{g_i}\sum_{m_i,m_f} |\langle\Phi_f|\,\hat{\mathbf{D}}\,|\Phi_i\rangle|^2, \qquad \hat{\mathbf{D}} = \sum_i \mathbf{r}_i, \quad \omega = |E_I| + \varepsilon, \tag{2}$$

где g_i — кратность вырождения начального состояния, ω — энергия фотона, E_I — потенциал ионизации, ε — энергия выбитого электрона, Φ_i и Φ_f — волновые функции соответственно для начального и конечного состояний. Суммирование проводится по проекциям углового момента начального (m_i) и конечного (m_f) состояний.

С использованием ПВПБ дифференциальное сечение ионизации электронным ударом σ^{ei} может быть представлено в виде [11, 12]

$$\frac{d\sigma^{ei}}{d\varepsilon} = (2\pi)^4\frac{k_f k}{k_i}\int d\Omega_{\mathbf{k}_f} W(\mathbf{q}), \tag{3}$$

где $d\Omega_{\mathbf{k}_f}$ — элемент телесного угла для рассеянного электрона. Импульсы налетающего, рассеянного и выбитого электронов обозначены соответственно как $\mathbf{k}_i$, $\mathbf{k}_f$ и $\mathbf{k}$, $\mathbf{q} = \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f$ — переданный импульс. Выражение для величины $W_{L_iS_i,L_fS_f}(\mathbf{q})$ может быть представлено в виде

$$W(\mathbf{q}) = \frac{1}{g_i}\int d\Omega_{\mathbf{k}} |A_{i,f}(\mathbf{q},\mathbf{k})|^2. \tag{4}$$

Здесь $d\Omega_{\mathbf{k}}$ — элемент телесного угла для выбитого электрона, A_{if} — амплитуда рассеяния, определяемая выражением

$$A_{if} = \langle\Phi_f|\hat{H}_{int}|\Phi_i\rangle, \tag{5}$$

где $\hat{H}_{int}$ — оператор взаимодействия, который имеет вид [11]

$$\hat{H}_{int} = -\frac{Ze^2}{r_{N+1}} + \sum_{i=1}^{N}\frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{N+1}|}, \tag{6}$$

Z — заряд ядра мишени, $\mathbf{r}_i$ и $\mathbf{r}_{N+1}$ — координаты соответственно электронов остова и налетающего электрона.

2.2. Расчет волновых функций сплошного спектра (нерелятивистский случай)

Радиальная часть волновой функции для сплошного спектра была получена в результате решения интегродифференциального уравнения

$$-\frac{1}{2}\frac{d^2}{dr^2}P_{\varepsilon l}(r) + \left[\frac{l(l+1)}{2r^2} + V_C(r)\right]P_{\varepsilon l}(r) + W^{ex}_{\varepsilon l}(r) = \varepsilon P_{\varepsilon l}(r) + \sum_{nl}\lambda_{\varepsilon l,nl}P_{nl}(r), \tag{7}$$

где n и l — квантовые числа занятых атомных орбиталей иона, $\lambda_{\varepsilon l,nl}$ — недиагональные множители Лагранжа, обеспечивающие выполнение условия ортогональности волновых функций сплошного спектра $P_{\varepsilon l}$ к остовным орбиталям P_{nl}, $V_C(r)$ — кулоновский потенциал, $W^{ex}_{\varepsilon l}(r)$ - результат действия нелокального оператора обмена на радиальную волновую функцию сплошного спектра $P_{\varepsilon l}(r)$.

Функции $P_{\varepsilon l}(r)$ нормированы на δ-функции по энергии $\langle P_{\varepsilon l}|P_{\varepsilon' l}\rangle = \delta(\varepsilon-\varepsilon')$. В этом случае асимптотика $P_{\varepsilon l}$ может быть представлена в виде

$$\begin{gathered} P_{\varepsilon l}(r) \approx \sqrt{\frac{2}{\pi p}}\sin(\tau+\sigma_l), \\ \tau = pr + \frac{Z}{p}\ln(2pr) - l\frac{\pi}{2}, \end{gathered} \tag{8}$$

где σ_l — сдвиг фазы, $p=\sqrt{2\varepsilon}$.

В области, где короткодействующая часть кулоновского потенциала V_C и функция $W^{ex}_{\varepsilon l}(r)$ обращаются в нуль, численное ненормированное решение уравнения (7) вместе с производной сшивалось с линейной комбинацией регулярной $F(r)$ и нерегулярной $G(r)$ кулоновских функций [13]. Из условий сшивания определялись нормировка волновой функции $P_{\varepsilon l}(r)$ и сдвиг фаз σ_l. (Подробнее см. работу [14].)

Кулоновские функции F и G вычислялись в соответствии с методикой, развитой в работе [15]. Точка сшивания R_a выбиралась в области, где атомный потенциал с высокой точностью может быть аппроксимирован точечным кулоновским потенциалом. Это условие выполняется для $R_a \approx 20$–50 ат. ед.

2.3. Волновая функция сплошного спектра (релятивистский случай)

Выражение для разложения по плоским волнам с учетом возмущения остовными электронами представим как

$$\psi^{\pm}_{\mathbf{k}\sigma} = c\hbar\sqrt{\frac{1}{Ek}}\times \sum_{lmj\mu} i^l e^{\pm i\delta_{lj}} C^{j\mu}_{lm,\sigma/2}\psi_{\varepsilon\kappa\mu}(\mathbf{r})Y^*_{lm}(\mathbf{k}), \tag{9}$$

где $\psi_{\varepsilon\kappa\mu}$ — релятивистская волновая функция центрального поля [16]. Радиальные части волновой функции $P_{\varepsilon\kappa}(r)$ (большая компонента) и $Q_{\varepsilon\kappa}(r)$ (малая компонента) находятся путем решения уравнений Дирака–Фока

$$\begin{cases} c\left(-\dfrac{d}{dr}+\dfrac{k}{r}\right)Q_{\varepsilon k}(r)+V_C P_{\varepsilon k}(r)+W^P_{ex}(r) = \\ \qquad = \varepsilon P_{\varepsilon k}(r) + \displaystyle\sum_{nl}\lambda_{\varepsilon l,nl}P_{nk}(r), \\ c\left(\dfrac{d}{dr}+\dfrac{k}{r}\right)P_{\varepsilon k}(r) + \left[-2c^2+V_C\right]Q_{\varepsilon k}(r)+ \\ \qquad +W^Q_{ex}(r) = \varepsilon Q_{\varepsilon k}(r) + \displaystyle\sum_{nl}\lambda_{\varepsilon l,nl}Q_{nk}(r). \end{cases} \tag{10}$$

Здесь $P_{\varepsilon k}$ и $Q_{\varepsilon k}$ — большая и малая компоненты радиальной волновой функции сплошного спектра, P_{nk} и Q_{nk} — большие и малые компоненты радиальных волновых функций занятых оболочек иона, W^P_{ex} и W^Q_{ex} — большая и малая компоненты, полученные в результате действия нелокального обменного оператора на двухкомпонентную радиальную волновую функцию сплошного спектра, k — релятивистское квантовое число.

Нормировка для релятивистских волновых функций имеет вид

$$\int_0^\infty dr\left[P_\varepsilon(r)P_{\varepsilon'}(r)+Q_\varepsilon(r)\,Q_{\varepsilon'}(r)\right] = \delta(\varepsilon-\varepsilon'). \tag{11}$$

Радиальная волновая функция сплошного спектра, нормированная на δ-функцию по энергии, при больших r имеет асимптотику [16]

$$\begin{gathered} \begin{cases} P(r) \approx \dfrac{1}{c}\left(\dfrac{\varepsilon+2c^2}{\pi p}\right)^{1/2}\sin(\tau+\sigma_k), \\ Q(r) \approx \dfrac{1}{c}\left(\dfrac{\varepsilon}{\pi p}\right)^{1/2}\cos(\tau+\sigma_k), \end{cases} \\ \tau = pr - \eta\ln(2pr) - \frac{\pi l^*}{2}, \end{gathered} \tag{12}$$

где

$$l^* = \begin{cases} \gamma, & k>0, \\ \gamma-1, & k<0, \end{cases} \tag{13}$$

$$\begin{gathered} \gamma = \sqrt{k^2-\frac{Z^2}{c^2}}, \quad p = \frac{1}{c}\sqrt{(\varepsilon+c^2)^2-c^4}, \\ \eta = -\frac{Z(\varepsilon+c^2)}{c^2 p}. \end{gathered} \tag{14}$$

Величина σ_k, так же как и в нерелятивистском случае, является фазой волновой функции сплошного спектра. Для определения фазы и нормировки произвольного ненормированного регулярного в нуле решения уравнения Дирака $\tilde P_\varepsilon, \tilde Q_\varepsilon$, так же как и в нерелятивистском случае, мы использовали сшивание найденного решения с линейной комбинацией регулярной P_r, Q_r и иррегулярной P_i, Q_i в нуле релятивистских кулоновских функций:

$$\begin{cases} \tilde P_\varepsilon(R_a) = AP_r(R_a) + BP_i(R_a), \\ \tilde Q_\varepsilon(R_a) = AQ_r(R_a) + BQ_i(R_a). \end{cases} \tag{15}$$

Асимптотика релятивистских кулоновских функций может быть выбрана в виде

$$\begin{cases} P_r(r) \approx \dfrac{1}{c}\left(\dfrac{\varepsilon+2c^2}{\pi p}\right)^{1/2}\sin(\tau+\sigma_k^0), \\ Q_r(r) \approx \dfrac{1}{c}\left(\dfrac{\varepsilon}{\pi p}\right)^{1/2}\cos(\tau+\sigma_k^0), \end{cases}$$
$$\begin{cases} P_i(r) \approx \dfrac{1}{c}\left(\dfrac{\varepsilon+2c^2}{\pi p}\right)^{1/2}\cos(\tau+\sigma_k^0), \\ Q_i(r) \approx -\dfrac{1}{c}\left(\dfrac{\varepsilon}{\pi p}\right)^{1/2}\sin(\tau+\sigma_k^0). \end{cases} \quad (16)$$

Здесь σ_k^0 — фаза релятивистской кулоновской функции, для которой с использованием стандартного выражения [16] нетрудно получить

$$\sigma_k^0 = \arg\Gamma(l^*+1+i\eta) + \frac{1}{2}\arg\frac{k+i\eta c^2/(\varepsilon+c^2)}{\gamma k/|k|+i\eta}. \quad (17)$$

Для релятивистских волновых функций с асимптотикой (16) вронскиан имеет вид

$$W = (P_iQ_r - P_rQ_i) = \frac{1}{c\pi}. \quad (18)$$

Для вычисления релятивистских кулоновских функций мы использовали предложенное в работах [17, 18] преобразование, которое позволяет свести радиальное кулоновское уравнение Дирака к двум дифференциальным уравнениям, формально совпадающим с нерелятивистскими уравнениями Шредингера. Это преобразование можно записать в виде

$$\begin{pmatrix} P' \\ Q' \end{pmatrix} = U\begin{pmatrix} P \\ Q \end{pmatrix}, \quad U = \begin{pmatrix} 1 & X \\ X & 1 \end{pmatrix}, \quad X = -\frac{Z}{c}\,\frac{k}{|k|}\,\frac{1}{|k|+\gamma}. \quad (19)$$

Используя преобразование U, можно получить дифференциальные уравнения второго порядка:

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2}+\frac{l_1^*(l_1^*+1)}{r^2}-\frac{2Z^*}{r}\right]P' = 2\,\varepsilon^*\,P',$$
$$\left[-\frac{d^2}{dr^2}+\frac{l_2^*(l_2^*+1)}{r^2}-\frac{2Z^*}{r}\right]Q' = 2\,\varepsilon^*\,Q', \quad (20)$$

где

$$\varepsilon^* = \frac{(\varepsilon+c^2)^2-c^4}{2c^2} = \varepsilon\left(1+\frac{\varepsilon}{2c^2}\right),$$
$$Z^* = \frac{Z(\varepsilon+c^2)}{c^2} = Z\left(1+\frac{\varepsilon}{c^2}\right),$$
$$l_1^* = \begin{cases} \gamma, & k>0, \\ \gamma-1, & k<0, \end{cases}$$
$$l_2^* = \begin{cases} \gamma-1, & k>0, \\ \gamma, & k<0. \end{cases} \quad (21)$$

Дифференциальные уравнения (20) отличаются от уравнений, приведенных в работе [17], поскольку записаны в виде, более удобном для решения поставленной в данной работе задачи. Регулярное F_1 и иррегулярное G_1 решения первого из уравнений (20), а также регулярное F_2 и иррегулярное G_2 решения второго уравнения могут быть найдены при помощи той же процедуры [15], что и в нерелятивистском случае. Тогда для релятивистских кулоновских функций нетрудно получить

$$\begin{cases} P_r = \dfrac{N_0}{1-X^2}(F_1 - XF_2), \\ Q_r = \dfrac{N_0}{1-X^2}(F_2 - XF_1), \end{cases}$$
$$\begin{cases} P_i = \dfrac{N_0}{1-X^2}(G_1 - XG_2), \\ Q_i = \dfrac{N_0}{1-X^2}(G_2 - XG_1), \end{cases} \quad (22)$$

где нормировка N_0 определяется выражением

$$N_0^2 = \frac{1-X^2}{c\pi\gamma p}\left[c(\gamma+|k|)+\frac{\varepsilon|k|}{c}\right]. \quad (23)$$

2.4. Вычисление нерелятивистских матричных элементов $\langle\boldsymbol{\Phi_f}|\hat{\mathbf{D}}|\boldsymbol{\Phi_i}\rangle$, используемых в МКХФ-вычислениях

N-электронные волновые функции начального и конечных состояний представим в виде

$$\Phi_i(x_1,x_2,\ldots,x_N) = \Psi_{LM_LSM_S}(x_1,x_2,\ldots,x_N),$$
$$\Phi_f(x_1,x_2,\ldots,x_N) = \hat{A}\Psi_{L'M_L'S'M_S'}(x_1,x_2,\ldots,x_{N-1})\psi^{(-)}_{\epsilon l m_l m_s}(x_N). \quad (24)$$

Здесь $\hat{A}$ — антисимметризующий оператор, $\Psi_{LM_LSM_S}$ — остовная волновая функция мишени, $\Psi_{L'M_L'S'M_S'}$ — остовная волновая функция иона, $\psi^{(-)}_{\epsilon l m_l m_s}(x_N)$ — волновая функция сплошного спектра, представленная как парциальное разложение:

$$\psi^{(-)}_{\epsilon l m_l m_s}(x_N) = = \frac{1}{\sqrt{k}} \sum_{lm} i^l \, e^{-i\sigma_l} \frac{P_{\varepsilon l}(r)}{r} Y_{lm}(\mathbf{r}) Y^*_{lm}(\mathbf{k}) \chi_{m_s}, \quad (25)$$

где Y_{lm} — сферическая функция, $P_{\varepsilon l}(r)$ и σ_l — соответственно радиальная функция и фаза рассеяния для волновой функции фотоэлектрона, χ_{m_s} — спиновая часть волновой функции выбитого фотоэлектрона. Многоэлектронная волновая функция представлена как набор одноконфигурационных остовных функций (см. детали в работе [19]). Матричный элемент $\langle \Phi_f | \hat{\mathbf{D}} | \Phi_i \rangle$ представим в форме

$$\langle L M_L S M_S | D^k_\mu | L' M'_L S' M'_S; \epsilon l_\epsilon m^\epsilon_l m^\epsilon_s \rangle = = \langle L M_L S M_S | D^k_\mu P^{l_\epsilon}_{m^\epsilon_l} Q^{1/2}_{m^\epsilon_s} | L' M'_L S' M'_S \rangle = = \sum_{k_1 \mu_1} C^{k_1 \mu_1}_{k\mu,\, l_\epsilon m^\epsilon_l} \times \times \langle L M_L S M_S | T^{k_1}_{\mu_1} Q^{1/2}_{m^\epsilon_s} | L' M'_L S' M'_S \rangle, \quad (26)$$

где одноэлектронные волновые функции сплошного спектра $|l_\epsilon m^\epsilon_l m^\epsilon_s\rangle$ представимы как произведение двух сферических тензорных операторов

$$P^{l_\epsilon}_{m^\epsilon_l} = |l_\epsilon m^\epsilon_l\rangle, \quad Q^{1/2}_{m^\epsilon_s} = \left| \frac{1}{2} m^\epsilon_s \right\rangle.$$

Таким образом, мы можем представить матричный элемент (26) в виде произведения трех сферических тензорных операторов $D^k_\mu P^{l_\epsilon}_{m^\epsilon_l} Q^{1/2}_{m^\epsilon_s}$.

Оператор $T^{k_1}_{\mu_1}$ представим как произведение D^k_μ и $|l_\epsilon m^\epsilon_l\rangle$:

$$T^{k_1}_{\mu_1} = \{D^k \otimes P^{l_\epsilon}\}^{k_1}_{\mu_1} = \sum_{\mu m^\epsilon_l} C^{k_1 \mu_1}_{k\mu,\, l_\epsilon m^\epsilon_l} D^k_\mu P^{l_\epsilon}_{m^\epsilon_l}, \quad (27)$$

где $C^{j\mu}_{lm,\sigma/2}$ — коэффициент Клебша–Гордана в обозначениях работы [20].

Операторы T^{k_1} и $Q^{1/2}$ определен для пространственных и спиновых переменных. Используя теорему Вигнера–Эккарта [20], получим

$$\langle L M_L S M_S | T^{k_1}_{\mu_1} Q^{1/2}_{m^\epsilon_s} | L' M'_L S' M'_S \rangle = = \frac{(-1)^{2k_1+1}}{\sqrt{(2L+1)(2S+1)}} C^{LM}_{L'M',\, k_1\mu_1} \times \times C^{SM_S}_{S'M'_S, m^\epsilon_s/2} \langle LS || T^{k_1} Q^{1/2} || L'S' \rangle. \quad (28)$$

Здесь $\langle LS || T^{k_1} Q^{1/2} || L'S' \rangle$ — приведенный матричный элемент. Выражение приведенного матричного элемента при $M_L = \overline{M}_L, M_S = \overline{M}_S$ для фиксированных квантовых чисел имеет вид ($M'_L = \overline{M}'_L$, $M'_S = \overline{M}'_S$)

$$\langle LS || T^{k_1} Q^{1/2} || L'S' \rangle = = (-1)^{2k_1+1} \sqrt{(2L+1)(2S+1)} \frac{1}{C^{L\overline{M}}_{L'\overline{M}',\, k_1\mu_1}} \times \times \frac{1}{C^{S\overline{M}_S}_{S'\overline{M}'_S, m^\epsilon_s/2}} \sum_{\mu m^\epsilon_l} C^{k_1\mu_1}_{k\mu, l_\epsilon m^\epsilon_l} \times \times \langle L\overline{M}_L S\overline{M}_S | D^k_\mu | L'\overline{M}'_L S'\overline{M}'_S; \epsilon l_\epsilon m^\epsilon_l m^\epsilon_s \rangle, \quad (29)$$

где

$$m^\epsilon_s = M_S - M'_S, \quad m^\epsilon_l = M_L - M'_L - \mu, \quad \mu_1 = M_L - M'_L. \quad (30)$$

Матричные элементы в выражении (26) вычисляются аналогично:

$$\langle L M_L S M_S | D^k_\mu | L' M'_L S' M'_S; \epsilon l_\epsilon m^\epsilon_l m^\epsilon_s \rangle = = \sum_{k_1\mu_1} C^{k_1\mu_1}_{k\mu, l_\epsilon m^\epsilon_l} C^{LM_L}_{L'M'_L,\, k_1\mu_1} \times \times C^{SM_S}_{S'M'_S, m^\epsilon_s/2} \frac{(-1)^{2k_1+1}}{\sqrt{(2L+1)(2S+1)}} \times \times \langle LS || T^{k_1} Q^{1/2} || L'S' \rangle. \quad (31)$$

Подставляя выражение (31) в формулу (26), проводя суммирование по ненаблюдаемым проекциям моментов M_L, M_S, M'_L, M'_S, m^ϵ_l, m^ϵ_s, μ и используя свойство ортогональности коэффициентов Клебша–Гордана, получим

$$\sigma^{ph}(l_\epsilon, \epsilon) = \frac{4\pi^2}{3} \frac{\omega}{c} \times \times \left(\sum_{k_1=|l_\epsilon - k|}^{l_\epsilon + k} \frac{(-1)^{2k_1+1}}{\sqrt{(2L+1)(2S+1)}} \times \times \langle LS || T^{k_1} Q^{1/2} || L'S' \rangle \right)^2. \quad (32)$$

Тогда выражение для полного сечения фотоионизации принимает вид

$$\sigma^{ph}(\epsilon) = \sum_{l_\epsilon} \sigma^{ph}(l_\epsilon, \epsilon). \quad (33)$$

2.5. Вычисление сечения ионизации электронным ударом

При вычислении полного сечения ионизации электронным ударом использовались волновые функции начального Ψ_i и конечного Ψ_f состояний в следующем виде:

$$
\begin{aligned}
&\Psi_i(1,2,\ldots,N,N+1) = \\
&\qquad = \psi^0_{\mathbf{k}_i}(N+1)\Phi_i(1,2,\ldots,N), \\
&\Psi_f(1,2,\ldots,N,N+1) = \\
&\qquad = \psi^0_{\mathbf{k}_f}(N+1)\Phi_f(1,2,\ldots,N),
\end{aligned}
\tag{34}
$$

где $\psi^0_{\mathbf{k}_i}$ — плоская волна, которой в ПВПБ описывается налетающий электрон, $\psi^0_{\mathbf{k}_f}$ — то же для рассеянного электрона, Φ_i и Φ_f — волновые функции соответственно мишени и иона.

Волновые функции налетающего и рассеянного электронов представлены как

$$
\begin{aligned}
\psi^0_{\mathbf{k}_i}(N+1) &= C_N(\mathbf{k}_i)\exp(i\mathbf{k}_i\cdot\mathbf{r}), \\
\psi^0_{\mathbf{k}_f}(N+1) &= C_N(\mathbf{k}_f)\exp(i\mathbf{k}_f\cdot\mathbf{r}),
\end{aligned}
\tag{35}
$$

где

$$
\begin{aligned}
C_N(\mathbf{k}) = (2\pi)^{-3/2}\left[\frac{E+mc^2}{2E}\right]^{1/2} \times \\
\times \begin{pmatrix} u_\sigma \\ \dfrac{c\boldsymbol{\sigma}\cdot\mathbf{p}}{E+mc^2}\,u_\sigma \end{pmatrix}, \\
\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}, \quad E = c\sqrt{p^2+m^2c^2},
\end{aligned}
\tag{36}
$$

$\boldsymbol{\sigma}$ — матрица Паули, u_σ — двухкомпонентный спинор ($\sigma = \pm 1/2$). Тогда амплитуда неупругого рассеяния может быть записана как [12]

$$
A_{fi} = \langle \Phi_f | V(\mathbf{q}) | \Phi_i \rangle,
\tag{37}
$$

где

$$
\begin{aligned}
V(\mathbf{q}) = C_N^+(\mathbf{k}_f)C_N(\mathbf{k}_i) \times \\
\times \sum_{i=1}^{N} \int d\mathbf{r}_{N+1}\exp\left(i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_{N+1}\right)\frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{N+1}|}.
\end{aligned}
\tag{38}
$$

Используя простые преобразования, выражение для $A_{fi}(\mathbf{q},\mathbf{k})$ можно представить как

$$
\begin{aligned}
A_{fi}(\mathbf{q},\mathbf{k}) = \frac{e^2}{2\pi^2 q^2}\,A_N(q) \times \\
\times \sum_{j=1}^{N}\langle\Phi_f|\exp(i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_j)|\Phi_i\rangle,
\end{aligned}
\tag{39}
$$

где

$$
A_N(q) = (2\pi)^3 C_N^+(\mathbf{k}_f)C_N(\mathbf{k}_i)
\tag{40}
$$

и для нерелятивистского случая $A_N(q)\to 1$. Подробно нерелятивистский случай вычисления полного сечения ионизации атом-электронным ударом при помощи ПВПБ представлен в работе [19].

N-электронные волновые функции начального и конечного состояний представим в следующем виде:

$$
\begin{aligned}
&\Phi_i(x_1,x_2,\ldots,x_N) = \Psi_{JM}(x_1,x_2,\ldots,x_N), \\
&\Phi_f(x_1,x_2,\ldots,x_N) = \\
&= \hat{A}\Psi_{J_1M_1}(x_1,x_2,\ldots,x_{N-1})\psi^{(-)}_{\mathbf{k},m_s}(x_N),
\end{aligned}
$$

где $\Psi_{J_iM_i}$ — волновая функция мишени, $\Psi_{J_fM_f}$ — волновая функция иона, $\psi^{(-)}_{\mathbf{k},m_s}$ — волновая функция выбитого электрона в сплошном спектре. Следуя работе [19], величину вероятности ионизации $W(\mathbf{q})$ можно представить в виде

$$
\begin{aligned}
W(\mathbf{q}) = \frac{1}{2J+1}\sum_{M,M_1}\int d\Omega_{\mathbf{k}}\,|A_{JM,J_1M_1}(\mathbf{q},\mathbf{k})|^2 = \\
= \frac{e^4}{4\pi^4 q^4}\,\frac{A_N^2(q)}{2J+1}\sum_{M,M_1}\int d\Omega_{\mathbf{k}} \times \\
\times \left|\langle J_1M_1,\mathbf{k}|\sum_{j=1}^{N}\exp(i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_j)|JM\rangle\right|^2.
\end{aligned}
\tag{41}
$$

Используя теорему Вигнера – Эккарта и разложения по парциальным волнам для волновой функции выбитого электрона (9) и плоской волны ($e^{-i\mathbf{q}}$), выражение для вероятности ионизации $W_{J,J_1}(\mathbf{q})$ преобразуем к виду

$$
\begin{aligned}
W_{J,J_1}(\mathbf{q}) = \frac{c^2\hbar^2e^4}{Ek\pi^3q^4}\,\frac{A_N^2(q)}{2J+1} \times \\
\times \sum_{lj\mu}\sum_{KQ}\sum_{MM_1}\left|\langle(J_1M_1,\varepsilon lj\mu|\hat{A}_{KQ}|JM\rangle\right|^2,
\end{aligned}
\tag{42}
$$

где

$$
\hat{A}_{KQ} = \sum_{j=1}^{N} j_K(qr_j)\,Y_{KQ}(\mathbf{r}_j).
\tag{43}
$$

После суммирования по ненаблюдаемым проекциям моментов получим

$$
\begin{aligned}
W_{J,J_1}(\mathbf{q}) = \frac{c^2\hbar^2e^4}{Ek\pi^3q^4}\,\frac{A_N^2(q)}{2J+1}\sum_{lj}\sum_{K}(2J_1+1) \times \\
\times \sum_{I}\frac{1}{\left(C^{J_1\overline{M}_1}_{J\overline{M},I\overline{M}_I}\right)^2} \times \\
\times \left|\sum_{\mu,Q} C^{I\overline{M}_I}_{j-\mu,KQ}\langle J_1\bar{M}_1,\varepsilon lj\mu|\hat{A}_{KQ}|J\overline{M}\rangle\right|^2,
\end{aligned}
\tag{44}
$$

где вычисления выполнены с фиксированными значениями квантовых чисел $\overline{M}$, $\overline{M}_I$ и $\overline{M}_1$.

После интегрирования по энергиям выбитого и рассеянного электронов выражение для полного сечения ионизации атомов электронным ударом в случае ПВПБ представим как

$$\sigma^{ei}(\varepsilon_i) = \int\limits_0^{\varepsilon_{max}} d\varepsilon \frac{d\sigma^{ei}}{d\varepsilon}. \tag{45}$$

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

В этом разделе представлены результаты сравнения вычислений с экспериментальными данными. Для линейно поляризованного излучения при геометрии эксперимента, описанной в работе [2], угловое распределение электронов имеет вид

$$I(\Theta) = \alpha_{00} + \alpha_{20} P_2(\cos\Theta) + \alpha_{40} P_4(\cos\Theta) + \\ + \alpha_{21} P_2(\cos\Theta) + \alpha_{41} P_4(\cos\Theta), \tag{46}$$

где

$$\alpha_{00} = \frac{1}{24} C \left([8 + 2(1 + 3P\cos(2\nu))\gamma A] D_s^2 + \right. \\ + (5-P)\left[2 + \frac{1}{10}(5 - 3\cos(2\nu))\gamma A\right] D_d^2 + \\ \left. + \sqrt{2}(1-P)[4 + (1 - 3\cos(2\nu))\gamma A]\, D_s D_d \cos\Delta \right), \tag{47}$$

$$\alpha_{20} = \frac{1}{6} C \left(\left[2P + \frac{1}{14}(7P + 21\cos(2\nu)) - \right.\right. \\ \left. - 18P\cos(2\nu)\gamma A \right] D_d^2 - \\ \left. - \sqrt{2}[4P + (P + 3\cos(2\nu))\gamma A] D_s D_d \cos\Delta \right), \tag{48}$$

$$\alpha_{21} = \frac{1}{4} C \left[\frac{1}{14}(7 - 3P)\sin(2\nu)\gamma A D_d^2 - \right. \\ \left. - \sqrt{2}\sin(2\nu)\gamma A D_s D_d \cos\Delta \right], \tag{49}$$

$$\alpha_{40} = \frac{18}{35} C P \cos(2\nu)\gamma A D_d^2, \tag{50}$$

$$\alpha_{41} = \frac{9}{70} C P \sin(2\nu)\gamma A D_d^2, \tag{51}$$

$$A = a_0^{ph} = F(F+1), \tag{52}$$

a_0^{ph} — параметр ориентации состояния [22], $\nu = 30°$, $60°$, значения параметров C, P и F приведены в работе [2].

Таблица 1. Экспериментально полученные и вычисленные значения энергии ионизации E_I, отношения квадратов приведенных матричных элементов и сдвига фаз волновых функций сплошного спектра для переходов $6p \to \varepsilon s$ и $6p \to \varepsilon d$

	E_I, эВ	$\left\lvert \frac{D_s}{D_d}\cos\Delta \right\rvert$	$\left(\frac{D_s}{D_d}\right)^2$	$\cos\Delta$
Эксп. [21]	4.02			
Эксп. [2]		0.44± ±0.05	0.28± ±0.07	0.83± ±0.14
Теор. (нерел.)	3.75	0.58	0.26	0.996
Теор. (рел.)	3.80	0.39	0.20	0.444

С использованием соотношения (46) для аппроксимации экспериментальных результатов углового распределения фотоэлектронов были получены значения $(D_s/D_d)^2$ и $(D_s/D_d)\cos\Delta$. Результат аппроксимации [2] в соответствии с формулой (46) представлен в табл. 1. Анализ данных табл. 1 демонстрирует хорошее согласие результатов вычислений с экспериментальными результатами для матричных элементов и отношения фаз рассеяния в случае ионизации состояния $\mathrm{Yb}(^3P_1)$. Вычисление параметров, описывающих процесс фотоионизации Yb^*, было выполнено с использованием МКХФ-приближений, в которых использовались базисы Хартри – Фока и Хартри – Фока – Штурма [23, 24]

$$\mathrm{Yb}^*(6s6p)_{HF} + (7s + 7p + 5d)_{Sturm}\,, \tag{53}$$

$$\mathrm{Yb}^+(6s)_{HF} + (6p + 7s + 7p + 5d)_{Sturm}\,. \tag{54}$$

В табл. 2 представлено парциальное сечение фотоионизации для процесса (3) как функция от энергии фотонов, заданной в эВ. В этом случае мы использовали многоэлектронное приближение замороженного остова и многоэлектронное приближение, учитывающее эффект релаксации. Эти результаты демонстрируют, что эффект релаксации слабо влияет на величину сечения ионизации атомов Yb в состоянии $6s6p(^3\mathrm{P}_1)$. Заметное расхождение в величинах сечений фотоионизации между релятивистским и нерелятивистским случаями труднообъяснимо.

В табл. 3 приводятся результаты нерелятивистского и релятивистского расчетов в ПВПБ сечений ионизации электронным ударом атома Yb $6s6p(^3P_1)$. Вычисления демонстрируют, что релятивистские

Таблица 2. Полные сечения фотоионизации, полученные с использованием многоэлектронного приближения «замороженного остова» — σ^{ph}_{f-c}, многоэлектронного нерелятивистского приближения с учетом эффекта релаксации — σ^{ph}_{nrel}, многоконфигурационного нерелятивистского приближения с учетом релаксации — σ^{ph}_{MCHF}, многоконфигурационного релятивистского приближения с учетом релаксации — σ^{ph}_{MCDF} (в Мб)

ε, эВ	σ^{ph}_{f-c}	σ^{ph}_{nrel}	σ^{ph}_{MCHF}	σ^{ph}_{MCDF}
3.8	26.84	25.58		
3.9	25.50	24.30	27.04	20.08
4.0	24.24	23.09	25.68	19.40
4.2	21.94	20.88	23.20	18.08
4.3	20.88	19.87	22.07	17.44
4.4	19.89	18.91	21.00	16.82
4.5	18.95	18.01	19.99	16.21
5.0	14.97	14.21	15.75	13.49
5.5	11.98	11.35	12.56	11.24
6.0	9.73	9.19	10.16	9.41
6.5	8.00	7.54	8.33	7.93
7.0	6.64	6.26	6.90	6.72
7.5	5.56	5.23	5.77	5.73
8.0	4.69	4.40	4.86	4.91
8.5	3.98	3.73	4.11	4.24
9.0	3.40	3.18	3.51	3.68
9.5	2.92	2.74	3.01	3.21
10.0	2.54	2.37	2.61	2.81
10.5	2.21	2.07	2.28	2.48
11.0	1.99	1.86	2.05	2.19

эффекты вносят незначительный вклад. К сожалению, экспериментальные результаты для указанного выше процесса отсутствуют.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе выполнены многоэлектронные релятивистские и нерелятивистские расчеты сечений фотоионизации и ионизации электронным ударом

Таблица 3. Парциальные $6p$-сечения ионизации (в Мб) электронным ударом $\mathrm{Yb}^*(6s6p)$, полученные с использованием нерелятивистского метода Хартри–Фока (HF), МКХФ-приближения, релятивистского метода Дирака–Фока (DF), МКДФ-приближения

ε_i, эВ	σ^{ei}_{HF}	σ^{ei}_{MCHF}	σ^{ei}_{DF}	σ^{ei}_{MCDF}
4	0.372	0.394	0.981	1.000
5	4.148	4.337	4.700	4.700
6	7.039	7.332	7.408	7.360
7	9.378	9.750	10.880	10.800
8	11.194	11.624	11.211	11.117
9	12.534	13.004	12.413	12.319
10	13.462	13.959	13.233	13.147
11	14.054	14.566	13.741	13.670
12	13.703	14.205	14.006	13.951
13	13.979	14.486	13.553	13.506
14	14.077	14.585	13.620	13.590
15	13.636	14.131	13.154	13.131
16	13.602	14.093	13.106	13.097
18	13.060	13.532	12.548	12.557
20	12.501	12.954	11.988	12.010
25	11.118	11.523	10.625	10.668
30	9.963	10.329	9.503	9.555
35	9.009	9.342	8.580	8.637
40	8.215	8.521	7.815	7.874
45	7.533	7.815	7.159	7.217
50	6.974	7.236	6.623	6.680
60	6.064	6.294	5.751	5.804
70	5.379	5.585	5.096	5.147
80	4.837	5.023	4.579	4.626
90	4.400	4.571	4.162	4.207
100	4.040	4.197	3.819	3.861
150	2.891	3.006	2.728	2.761
200	2.270	2.362	2.140	2.167
300	1.607	1.673	1.512	1.533
400	1.255	1.307	1.179	1.196
500	1.034	1.077	0.971	0.986
600	0.882	0.919	0.828	0.841
800	0.686	0.715	0.643	0.653
1000	0.563	0.588	0.528	0.537
2000	0.305	0.318	0.285	0.290
3000	0.212	0.221	0.198	0.202
4000	0.164	0.171	0.153	0.156

атома Yb из возбужденных ориентированных состояний. Получено хорошее согласие релятивистских и нерелятивистских результатов при расчете отношения матричных элементов для s- и d-фотоэлектронов и их разности фаз. Указанные методы использованы также для расчета сечений фотоионизации «из первых принципов». Показано, что результаты вычислений с использованием приближения «замороженного остова» удовлетворительно согласуются с экспериментальными результатами для случая ионизации (как фотонами, так и электронным ударом) из возбужденного состояния атома с незаполненными оболочками. Установлено, что эффекты релаксации, так же как и релятивистские эффекты, вносят незначительный вклад в величину сечений для указанных выше процессов.

Вычисления выполнены на кластере Физико-технического института им. А. Ф. Иоффе РАН и кластере вычислительного центра РАН, Москва.

ЛИТЕРАТУРА

1. U. Heinzmann, J. Phys. B: Atom. Mol. Opt. Phys. **13**, 4353 (1980).
2. U. Heinzmann, C. Kerling, and N. Bowering, J. Phys. B: Atom. Mol. Opt. Phys. **21**, 1055 (1990).
3. V. L. Jacobs, J. Phys. B: Atom. Mol. Phys. **5**, 2257 (1972).
4. N. A. Cherepkov, J. Phys. B: Atom. Mol. Phys. **12**, 1279 (1979).
5. K. N. Huang, Phys. Rev. A **26**, 2274 (1982).
6. H. Klar and H. J. Kleinpoppen, Phys. B: Atom. Mol. Phys. **15**, 933 (1982).
7. М. Я. Амусья, В. К. Иванов, Н. А. Черепков, Л. В. Чернышева, *Процессы в многоэлектронных атомах*, Наука, Санкт-Петербург (2006).
8. S. Baier, A. N. Grum-Grzhimailo, and N. M. Kabachnik, J. Phys. B: Atom. Mol. Phys. **27**, 3363 (1994).
9. N. A. Cherepkov, V. V. Kuznetsov, and S. A. Verbitskii, J. Phys. B: Atom. Mol. Phys. **28**, 1221 (1995).
10. R. McWeeny, *Methods in Computational Molecular Physics*, Ser. B, ed. by S. Wilson and G. H. F. Diercksen, Plenum Press, New York (1992).
11. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Квантовая механика* (*нерелятивистская теория*), Наука, Москва (1963).
12. R. K. Peterkop, *Theory of Ionization of Atoms by Electron Impact*, Colorado Associated Univ. Press, Boulder (1977), p. 190.
13. M. Abramovitz and I. Stegun, *Handbook of Mathematical Functions*, NBS (1964), p. 830.
14. A. Yu. Elizarov and I. I. Tupitsyn, J. Phys. B: Atom. Mol. Opt. Phys. **39**, 4329 (2006).
15. A. R. Barnett, Comput. Phys. Comm. **24**, 141 (1981).
16. M. E. Rose, *Relativistic Electron Theory*, J. Wiley & Sons, New York (1961).
17. R. A. Swainson and G. W. F. Drake, J. Phys. A **24**, 79 (1991).
18. L. Infeld, Phys. Rev. **59**, 737 (1941).
19. A. Yu. Elizarov and I. I. Tupitsyn, J. Phys. B: Atom. Mol. Opt. Phys. **39**, 1395 (2006).
20. Д. А. Варшалович, А. Н. Москалев, В. К. Херсонский, *Квантовая теория углового момента*, Наука, Ленинград (1975).
21. W. C. Martin, R. Zalubas, and L. Hagan, *Atomic Energy Levels. The Rare-Earth Elements*, NSRDS-NBS **60**, Washington (1978).
22. B. Lohmann, *Angle and Spin Resolved Auger Emission*, Springer (2009).
23. И. И. Тупицын, А. Б. Логинов, Опт. и спектр. **94**, 357 (2003).
24. I. I. Tupitsyn, A. V. Volotka, D. A. Glazov, V. M. Shabaev, G. Plunien, J. R. Crespo Lopez-Urrutia, A. Lapierre, and J. Ullrich, Phys. Rev. A **72**, 062503 (2005).