

ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

Электронная импульсная спектроскопия атомов, молекул и тонких пленок

В.Г. Неудачин, Ю.В. Попов, Ю.Ф. Смирнов

Представлен обзор теории электронной импульсной спектроскопии (ЭИС), основанной на однократной (многократной) ионизации квантовой мишени (атома, молекулы, тонкой пленки) прямым электронным ударом. Приведены многочисленные примеры преимуществ ЭИС при расшифровке импульсных распределений конечных электронов по сравнению с другими методами прямого исследования структуры многочастичной волновой функции мишени. В частности, показано, что ЭИС позволяет осуществить значительный прогресс в квантовой химии молекул, приблизиться к пониманию процессов перестройки их наружных электронных орбиталей при адиабатическом сближении, детально исследовать зонную структуру и вид одноэлектронных волновых функций не только кристаллических, но и аморфных тонких пленок. Исследована возможность прямого "портретирования" электронных корреляций в атомах методом двухкратной ионизации.

PACS numbers: 34.80 Dp, 34.90. + q, 39.90. + d, 78.66. – w

Содержание

1. Введение (1111).
 2. Теория квазиупругого выбивания электронов при высоких энергиях (1114).
 - 2.1. Общий формализм.
 - 2.2. Электронные орбитали в молекулах.
 - 2.3. Электронные волновые функции в твердом теле.
 3. Импульсная электронная спектроскопия атомов (1118).
 - 3.1. Атомы как мостик к квантовой химии.
 - 3.2. Гелий как простейшая мишень.
 - 3.3. Поправки к плосковолновому импульсному приближению.
 4. Электронные орбитали в молекулах (1124).
 5. Электронные орбитали в кристаллическом и аморфном твердом теле (1128).
 6. (e, 3e)-ионизация и спектроскопия электрон-электронных корреляций (1133).
 - 6.1. Выбор кинематики.
 - 6.2. Большие переданные импульсы. Общий формализм.
 - 6.3. (e, 3e)-спектроскопия электронных корреляций.
 - 6.4. Сравнительный анализ (e, 3e)- и (γ, 2e)-методов для исследования электронных корреляций.
 7. Заключение (1137).
- Список литературы (1138).

В.Г. Неудачин, Ю.В. Попов, Ю.Ф. Смирнов.
 Научно-исследовательский институт ядерной физики
 МГУ им. М.В. Ломоносова,
 119899 Москва, Воробьевы горы, Российская Федерация
 Тел. (095) 939-49-05, 939-50-47
 Факс (095) 939-08-96
 E-mail: popov@srdlan.npi.msu.su

Статья поступила 23 октября 1998 г.,
 после доработки 1 августа 1999 г.

1. Введение

Экспериментальное определение волновых функций электронов в атомах, молекулах и твердом теле давно привлекает внимание исследователей. Исторически наблюдается устойчивая тенденция перехода от методов, дающих глобальную, суммарную картину, ко все более детализированной, микроскопической информации. Например, электронография, успешно используемая в обсуждаемой сфере [1], имеет дело с угловыми распределениями упруго рассеянных электронов достаточно высоких энергий. Это позволяет с хорошей точностью определять вид общего электронного облака, характер пространственного распределения полной плотности электронов.

Активно проводятся исследования одночастичных волновых функций $\psi_i(\mathbf{q})$ в импульсном представлении. Так, суммарное импульсное распределение (ИР) электронов $\sum_i |\psi_i(\mathbf{q})|^2$ измеряется в реакции аннигиляции позитрона $e^+e^- \rightarrow 2\gamma$ [2] с одним из электронов системы (позитроны аннигилируют, затормозившись в веществе до тепловых энергий). В экспериментах изучается угловая корреляция двух фотонов (т.е. зависимость счёта совпадений от угла θ между фотонами), каждый из которых имеет энергию примерно 500 кэВ, причем исследуется область углов θ в окрестности 180° . Наблюдаемое малое отклонение угла θ от значения 180° объясняется тем, что электрон, с которым взаимодействует позитрон, имеет "в момент аннигиляции" импульс \mathbf{q} с ненулевой компонентой, перпендикулярной к линии разлета фотонов. По виду кривой угловой корреляции восстанавливается поперечное ИР электронов, которое является суммарным для достаточно широкой группы орбиталей i , поскольку энергетическое разрешение ΔE

для фотонов с энергией 500 кэВ весьма плохое.

Возможность исследования отдельных орбиталей i дает метод фотоэлектронной спектроскопии (ФЭС) (γ, e) [3, 4], однако это касается в основном определения энергий связи электронов. Обычно в экспериментах с твердым телом измеряются угловые распределения фотоэлектронов относительно направления пучка фотонов, а для анализа валентных состояний используются фотоны с энергией $E_\gamma = 50-60$ эВ, что позволяет избежать неконтролируемых потерь эмиттируемых электронов и иметь высокое разрешение по энергии: $\Delta E \simeq 0,02$ эВ [5]. Метод ФЭС в зарубежной литературе имеет аббревиатуру ARPES (angle resolved photoelectron spectroscopy). Поскольку импульс конечного электрона на два порядка больше импульса фотона, фотон передает свою энергию связанному электрону, практически не меняя его виртуального импульса \mathbf{q} (аналог "вертикального перехода" в оптике). В итоге, кинетическая энергия конечного электрона $E_\gamma + \varepsilon_i \simeq q^2/2m$. Таким образом, дифференциальное сечение содержит множителем величину $|\psi_i(\mathbf{q})|^2$, где импульс \mathbf{q} имеет одну большую компоненту q_z , направленную вдоль импульса вылетевшего электрона и близкую к нему по величине, и две маленькие компоненты q_x и q_y , варьируемые с изменением угла между электроном и фотонным пучком. В результате ИР $|\psi_i(\mathbf{q})|^2$ в наиболее информативной области сравнительно небольших импульсов ($q \simeq (1-2)a_0^{-1}$, где a_0 — боровский радиус или атомная единица длины), вообще говоря, не может быть исследовано, за исключением монокристаллов (см. раздел 4).

Метод электронной импульсной спектроскопии (ЭИС), которому посвящен настоящий обзор, является наиболее микроскопически развернутым методом, позволяющим получать ИР для отдельных занятых орбиталей многоэлектронной системы (различающихся энергией связи) во всем диапазоне значений виртуальных импульсов электронов q , включая малые значения. Решение такой задачи является конечной целью метода ЭИС, и в этом плане ему нет конкуренции. При изучении ИР методом ЭИС вскрываются многие важнейшие физические свойства исследуемых объектов, частично характеризуемые ниже (в пп. 1–9) и подробно обсуждаемые в последующих разделах. В сравнении с ФЭС метод ЭИС имеет худшее разрешение по энергии: $\Delta E \simeq 0,2$ эВ для газообразных мишеней и $\Delta E \simeq 1$ эВ для тонких пленок. Такое разрешение, однако, оказывается вполне достаточным, чтобы сопоставлять, например, ИР отдельных орбиталей в молекулах и соответствующих орбиталей в комплексах, анализировать ИР для разных участков валентной зоны в твердых телах (включая аморфные) и т.д. Естественно, результаты метода ЭИС при больших значениях виртуального импульса q электрона в мишени смыкаются с тем, что дает метод ФЭС [4].

Суть метода ЭИС, предложенного в работах [6–8] и впервые реализованного примерно 30 лет назад [9–11], заключается в следующем. На газообразную или твердотельную (очень тонкую пленку) мишень падает достаточно монохроматичный пучок электронов с большой энергией E_0 (необходимое значение ее для разных мишеней уточняется по ходу изложения). С помощью схемы совпадений из огромного числа событий, вызванных электронами пучка, выделяются такие, в которых падающий электрон, пролетая мимо одного из электронов мишени на очень малом (в атомных масштабах)

расстоянии, посредством кулоновского взаимодействия "мгновенным ударом" выбивает этот электрон из мишени, передавая ему существенную часть своей кинетической энергии, обычно выбираемую близкой к значению $E_0/2$.

Конкретно, если взять простейший случай компланарной геометрии (угол ϕ на рис. 1а равен нулю), то схема совпадений регистрирует конечные электроны с энергиями E_1 и E_2 , вылетевшие под углами θ_1 и θ_2 к направлению первичного пучка (при $\theta_1 = \theta_2$ и $E_1 = E_2$ кинематика симметричная). Тем самым определяются импульсы конечных электронов \mathbf{p}_1 и \mathbf{p}_2 . Имеется в виду именно кинематика квазиупругого выбивания, близкая к кинематике свободного рассеяния, когда угол между импульсами \mathbf{p}_1 и \mathbf{p}_2 равен примерно 90° , а энергии E_1 и E_2 близки к их значениям для свободного рассеяния. Указанное ограничение означает, что виртуальный импульс выбиваемого электрона $q \ll p_1, p_2$ и его энергия связи в мишени $|\varepsilon_{fi}| \ll E_1, E_2$. При этом существенно, что импульсы p_1 и p_2 сравнимы с p_0 , т.е. энергии E_1 и E_2 сравнимы с E_0 .

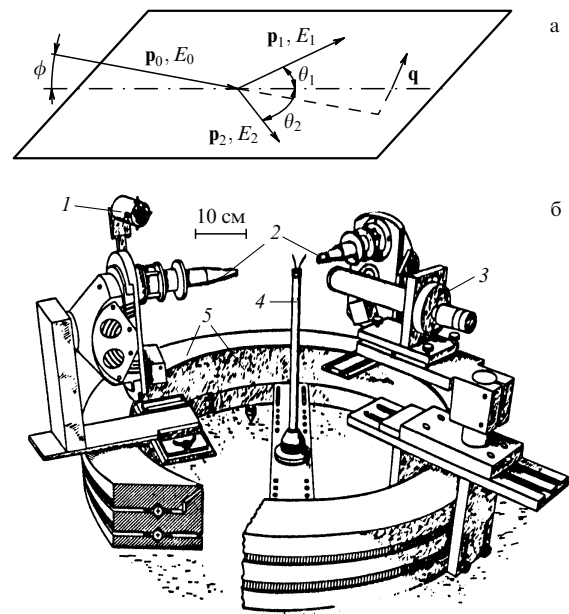


Рис. 1. Схемы (е, 2е)-эксперимента (а) и (е, 2е)-спектрометра (б): 1 — лонетка Фарадея, 2 — анализаторы электронов, 3 — электронная пушка, 4 — газовый пучок атомов мишени, 5 — независимо вращаемые поворотные столы.

Методом ЭИС кинематика описываемого парного столкновения фиксируется таким образом, что влияние многоэлектронной системы, в которой находится выбиваемый электрон, сводится к двум простым, но принципиально важным факторам: выбиваемый электрон имеет определенную энергию связи $\varepsilon_i < 0$ ("в момент удара") импульс $-\mathbf{q}$ (обратный по направлению импульс \mathbf{q} является импульсом отдачи, который получает конечная система; такой выбор знаков — дань традиции). Эти величины определяются в эксперименте через законы сохранения для парных столкновений $E_0 - \varepsilon_i = E_1 + E_2$ и $\mathbf{p}_0 - \mathbf{q} = \mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2$. В связи со сказанным метод ЭИС часто называют (е, 2е)-методом.

Итак, величины ε_{fi} и \mathbf{q} восстанавливаются по небольшому, хорошо измеримому отклонению кинематики ($e, 2e$)-процесса от кинематики рассеяния быстрого электрона на покоящемся свободном электроном. Импульс \mathbf{q} можно менять, слегка изменяя, например, углы вылета двух конечных электронов (рис. 1а). Таким образом измеряется ИР электронов на орбитали i с энергией связи ε_i , которое мы обозначаем $|F_i(\mathbf{q})|^2$ (иногда эту величину называют формфактором). При этом охватывается весь физически (и химически) актуальный диапазон значений импульса q : от нуля до нескольких атомных единиц. Методически целесообразна и некомпланарная кинематика, когда угол ϕ на рис. 1а имеет небольшое, отличное от нуля значение, хотя, строго говоря, при отклонении от геометрии квазиупругого удара начинает нарастать вклад механизмов перерассеяния внутри взаимодействующей системы.

С точки зрения физического механизма ($e, 2e$)-процесс очень близок к комптоновскому рассеянию "жестких" фотонов [12], однако точность измерения энергий в последнем случае гораздо хуже, чем у ($e, 2e$)-метода, так что в ходе эксперимента определяют, как и при аннигиляции позитронов, суммарные ИР электронов в исследуемой системе.

За последние 30 лет экспериментальная методика прошла ряд этапов в своем развитии, связанных в основном с типом используемых спектрометров [9–11, 13–21], существенным увеличением скорости счета совпадений и точности измерения углов и энергий разлетающихся электронов. Компановка экспериментальной установки определяется типом мишени. В случае атомов и молекул используется методика "скрещенных пучков" электронов и газовой мишени, представленная на рис. 1б.

Электростатические анализаторы с цилиндрической симметрией, на выходе которых располагаются двумерные позиционно-чувствительные детекторы, обычно устанавливают под углами $\theta_1 = \theta_2 = 45^\circ$ к направлению пучка электронов либо в одной плоскости с пучком ($\phi = 0$), либо под небольшим углом ϕ к нему. Первоначально схему совпадений настраивают, как правило, на регистрацию равных энергий электронов ($E_1 = E_2$). Плавно повышая напряжение в электронной пушке, т.е. увеличивая энергию E_0 электронов в пучке, изменяют разность энергий $E_0 - E_1 - E_2$.

При некоторой энергии E_0 схема совпадений регистрирует сигнал. Это означает, что разность $E_0 - E_1 - E_2 = \varepsilon_{fi}$, т.е. начинается ионизация электронов с орбитали i , переход иона в конечное состояние f . Далее фиксируют ток электронной пушки и, изменяя углы θ_1 и θ_2 анализаторов, получают зависимость дифференциальных сечений от углов, откуда извлекаются ИР конечных электронов.

Теоретическое развитие ($e, 2e$)-метода касалось принципиальных вопросов о том, как в этом методе проявляются кулоновские короткодействующие e -корреляции в многоэлектронных системах [22], как "портретируются" электронные орбитали молекул (в частности, как проявляется sp -гибридизация) [23] и как можно исследовать электронные волновые функции в твердом теле [24–28]. В результате к настоящему времени накоплен большой оригинальный материал, позволяющий сделать целый ряд новых выводов, относящихся к физическим свойствам квантовых объектов.

1. Экспериментально показано [29–31], что в соответствии с теоретическими предсказаниями ИР электронов радикально различаются у атомных орбиталей с разными угловыми моментами l . Это играет принципиальную роль при анализе гибридизации орбиталей в молекулах и твердом теле.

2. Предложен [22] и успешно осуществлен [29] наиболее прямой способ исследования взаимодействия оболочечных конфигураций в атоме, вызванного короткодействующими кулоновскими e -корреляциями. Наряду с квазиупругим выбиванием, например, электрона из атома He, когда ион He^+ получается в основном $1s$ -состоянии, исследован слабый сателлитный переход в возбужденное $2s$ - и даже $3s$ -состояние, что отражает присутствие (с малым весом) конфигураций $(2s)^2$ и т.д. в основном состоянии атома He. Аналогично, смешивание конфигураций $(2s)^2$ и $(2p)^2$ в основном состоянии атома Be приводит к тому, что в процессе ($e, 2e$)-реакции возбуждаются два состояния конечного иона: $\text{Be}^+(2s)$ и $\text{Be}^+(2p)$ [29]. При этом сечения пропорциональны весам этих конфигураций, а соответствующие ИР дают непосредственно "портреты" $2s$ - и $2p$ -волновых функций.

3. С разрешением по энергии $\Delta E \simeq 1$ эВ и импульсу $\Delta q \simeq 0,1 a_0^{-1}$ получены ИР электронов на различных орбиталях у разнообразных молекул не очень сложного состава: HF, N₂, H₂O, CO₂, NH₃, CH₄, C₂H₂ и т.д. (см. [31–33], где имеются расчеты волновых функций высокой точности; взаимодействие конфигураций рассмотрено в [34, 35]). Следует заметить, что ($e, 2e$)-метод обладает очень высокой чувствительностью к характеру sp -гибридизации у валентных орбиталей. Показано, что переход к более совершенным волновым функциям (который мало сказывается на интегральных свойствах, таких как энергия связи молекулы, пространственное распределение полной электронной плотности и т.д.) существенно меняет вид ИР для наружных орбиталей и приводит теорию в количественное соответствие с экспериментом. Для указанного класса молекул детально исследовано изменение характера sp -гибридизации электронных орбиталей у атомов C, N, O при изменении состава молекулы [31–33].

4. С разрешением $\Delta E \simeq 0,5$ эВ продемонстрировано [33], как существенно меняется, поляризуется высшая, т.е. наиболее слабо связанная, заселенная молекулярная орбиталь (ВЗМО) молекулы при образовании комплекса. Речь идет о молекуле триметиламина $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ и образовании слабо связанного комплекса $(\text{CH}_3)_3\text{N} - \text{BF}_3$ триметиламина и трифторида бора. Методом ЭИС исследованы ВЗМО у диметоксиметана $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{CH}_2$ и глицина $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ [36], поставлен вопрос о чувствительности вида этих орбиталей к характеру взаимного расположения частей сложной молекулы (конформации). Известно, что ВЗМО играют принципиальную роль в формировании реакционной способности молекул.

5. Исследована анизотропия ИР электронов в валентной зоне монокристаллического графита [37–41]. Интегрированием ИР по энергии соответствующих зон в ионном поликристалле окиси алюминия Al_2O_3 из ($e, 2e$)-эксперимента найдены волновые функции $2s$ - и $2p$ -кислородных орбиталей.

6. С разрешением $\Delta E \simeq 1$ эВ определена зонная структура и исследован вид соответствующих волновых функций у аморфных твердых пленок — углерода,

кремния и германия [39, 42, 43]. ИР электронов в валентной зоне хорошо демонстрируют существование ближнего порядка.

7. Предприняты попытки исследования $(e, 2e)$ -методом плазмаронного сателлита зоны проводимости в металлах [44, 45], но получены лишь предварительные указания на существование плазмарона.

8. Проведены измерения абсолютных сечений квазиупругого выбивания электрона из разных оболочек атомов благородных газов [15, 46–48], что позволяет наиболее надежно проверить теоретические модели (приближения плоских волн, искаженных волн, эйконала и т.д.) и их пригодность в зависимости от энергии электронов в пучке.

9. В соответствии с теоретическими рекомендациями [49–51] начаты (пока на атомах) исследования $(e, 3e)$ -ионизации с тройными совпадениями при начальных энергиях порядка нескольких кэВ [52–54] и родственной ему $(\gamma, 2e)$ -реакции с двойными совпадениями [55–59] с перспективой получения фурье-образа радиальных и угловых ее-корреляций в многоэлектронных системах разной плотности.

Перечисленные выше темы раскрываются в настоящем обзоре.

Если сравнивать роль метода ЭИС в физике и химии многоэлектронных систем со значением в ядерной физике аналогичных ядерных реакций $(p, 2p)$, (p, pn) [60], $(e, e'p)$ [61], $(p, p'\alpha)$ [62], которые мы использовали в работах [6, 7] как первичный пример, то роль ЭИС гораздо существеннее. У $(p, 2p)$ -метода, для которого необходима энергия частиц в пучке несколько сот МэВ, есть эффективные конкуренты в спектроскопии нуклонов в ядрах — это реакции срыва и подхвата (d, p) , (p, d) , (d, t) и т.д. при гораздо меньших энергиях частиц (10–40 МэВ).

Исследование реакций $(p, 2p)$, (p, pn) и $(e, e'p)$ дало, однако, первоклассный результат — энергии и неожиданно большие ширины дырочных уровней при выбивании нуклонов из глубоких оболочек средних и тяжелых ядер [60, 63]. Плодотворной для изучения мезонной шубы нуклона оказалась и квазиупругая реакция ${}^1\text{H}(e, e'\pi^+)n$ при энергии несколько ГэВ [64].

Мы начнем рассмотрение материала с изложения теории квазиупругого выбивания электронов из атомов [7], молекул [7, 23] и твердого тела [7, 24] в том ее важнейшем варианте, когда специально выбранными высокой энергией пучка и кинематикой квазиупругого выбивания обеспечивается простейший механизм бинарного ее-взаимодействия, при котором большая энергия и большой импульс передаются только одной частице системы, что позволяет в наиболее прямом виде получать незаменимую информацию об одночастичных степенях свободы в многоэлектронных системах и о связи их с коллективными движениями.

В обзоре применяются атомные единицы (а.е.) по причине их широкого использования в литературе, посвященной $(e, 2e)$ -тематике. Напомним, что атомная единица энергии равна 27,21 эВ, атомная единица сечения — 27,98 Мб. Кроме того, в обзоре часто используются английские аббревиатуры (TDCS, 5DCS, PWIA, DWIA и т.д.), что также связано с их широким применением; их расшифровка и необходимые пояснения даются в тексте.

2. Теория квазиупругого выбивания электронов при высоких энергиях

2.1. Общий формализм

Исходим из общей формулы теории столкновений для дифференциального сечения, когда в конечном состоянии присутствуют два электрона в континууме [65]:

$$d^4\sigma = \frac{2\pi}{p_0} |T_{fi}|^2 \delta(E_1 + E_2 + \varepsilon_f - E_0) \frac{d\mathbf{p}_1}{(2\pi)^3} \frac{d\mathbf{p}_2}{(2\pi)^3}. \quad (2.1)$$

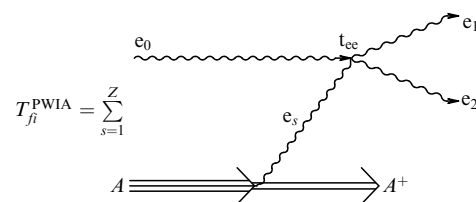
Здесь \mathbf{p}_0 , \mathbf{p}_1 , \mathbf{p}_2 — импульсы падающего и двух конечных электронов соответственно, E_0 , E_1 , E_2 — их энергии, $\varepsilon_f = \varepsilon_f - \varepsilon_i$ — потенциал ионизации начального атома в состоянии i с волновой функцией ψ_i по отношению к переходу в состояние f конечного иона. При необходимости в формуле (2.1) следует произвести суммирование по конечным и усреднение по начальным состояниям с одинаковыми квантовыми числами.

Амплитуда реакции T_{fi} имеет, вообще говоря, сложную структуру, соответствующую многократному перерассеянию падающего электрона на частицах атома, которое описывается взаимодействием

$$V = \sum_{s=1}^Z v_{0s} + V_0. \quad (2.2)$$

В конкретных условиях кинематики квазиупругого выбивания электрона с передачей ему большого импульса и энергии рассеяние падающего электрона является однократным и связано лишь с одним из членов в сумме (2.2), например v_{0z} , где z — номер выбиваемого электрона (тождественность электронов учитывается ниже множителем Z).

Амплитуду в приближении квазиупругого удара (его называют также плосковолновым импульсным приближением, PWIA — plane wave impuls approximation) для наглядности можно представить в виде диаграммы



Теория импульсного приближения хорошо известна [66], поэтому приведем без вывода аналитическое выражение для T_{fi}^{PWIA} :

$$T_{fi}^{PWIA} = Z^{1/2} F_{fi}(\mathbf{q}) \langle \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2 | \hat{t}_{0z}(E_{\text{tot}} - \varepsilon_f) | \mathbf{p}_0, \mathbf{q} \rangle. \quad (2.3)$$

Здесь амплитуда $F_{fi}(\mathbf{q})$ является интегралом перекрытия:

$$F_{fi}(\mathbf{q}) = \int \psi_i(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_z) \psi_f^*(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{z-1}) \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}_z) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_z, \quad (2.4)$$

$\langle \hat{t}_{0z} |$ — моттовская амплитуда свободного ее-рассеяния, обусловленного взаимодействием v_{0z} .

В итоге мы получаем теоретическое выражение для сечения, которое измеряется в экспериментах "на совпадение" [6–8]:

$$\frac{d^4\sigma}{d\Omega_1 d\Omega_2 dE_1 dE_2} = \frac{Zp_1 p_2}{(2\pi)^3 p_0} \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{ec}}^{\text{Mott}} |F_{fi}(\mathbf{q})|^2 \delta(E_1 + E_2 + \varepsilon_{fi} - E_0). \quad (2.5)$$

Сечение моттовского свободного рассеяния имеет вид

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{ec}}^{\text{Mott}} = \frac{4}{Q^4} f(x) C(y), \quad (2.6)$$

где введены обозначения

$$f(x) = \frac{2\pi x}{\exp(2\pi x) - 1}, \quad C(y) = [1 + y^4 - y^2 \cos(2x \ln y)],$$

$$x = |\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_2|^{-1}, \quad y = \frac{|\mathbf{p}_0 - \mathbf{p}_1|}{|\mathbf{p}_0 - \mathbf{p}_2|}, \quad \mathbf{Q} = \mathbf{p}_0 - \mathbf{p}_1. \quad (2.7)$$

Для высоких энергий и больших относительных углов между испущенными электронами сечение (2.6) очень близко к сечению упругого ее-рассеяния.

При необходимости в выражении (2.5) следует проинтегрировать по начальным и суммировать по конечным состояниям, квантовые числа которых не измеряются в эксперименте. В частности, выражение (2.5) записано в предположении, что не измеряются спины электронов.

Квадрат амплитуды $F_{fi}(\mathbf{q})$ представляет собой ИР электрона в атоме, соответствующее переходу $i \rightarrow f$. Нормировка этого распределения

$$S_{fi} = \int |F_{fi}(\mathbf{q})|^2 d\mathbf{q} \quad (2.8)$$

называется спектроскопическим множителем или спектрофактором. В атоме с незаполненными оболочками, так же как и в ядре [67], он характеризует квадрат коэффициента родства (так называемый "генеалогический коэффициент") [68].

При использовании приближения Хартри–Фока (ХФ, HF) амплитуда (2.4) принимает вид $F_{fi}(\mathbf{q}) = S_{fi}^{1/2} \varphi_\gamma(\mathbf{q})$, где $\varphi_\gamma(\mathbf{q})$ — волновая функция в импульсном представлении одночастичной орбитали γ , из которой выбивается электрон. Формфактор $|F_{fi}(\mathbf{q})|^2$ можно рассматривать как поправочный множитель к моттовскому сечению, отражающий характер "делокализации" электрона в квантовой мишени.

В ряде экспериментальных работ [15, 46–48] представлены результаты измерения не только формы ИР для отдельных атомов, но и абсолютных сечений, что позволило установить пределы применимости изложенного выше варианта теории в приближении плоских волн. Для таких атомов, как Ne и Ag, в условиях симметричной кинематики ($E_1 = E_2$) при выбивании электрона из наружных оболочек должно быть $E_0 > 2,5$ кэВ (см. раздел 3).

2.2. Электронные орбитали в молекулах

Переходя к молекулам (и далее к твердому телу), мы получаем результаты [23], которые уже не имеют аналога в теории ядра, но можно отметить некоторые общие черты с теорией рассеяния рентгеновских лучей, комптоновского рассеяния фотонов [69] и т.д. — это интерференция амплитуд квазиупругого выбивания электронов из разных центров.

Формулу (2.4) можно обобщить очевидным образом на случай молекул:

$$F_{fi}(\mathbf{q}) = \int \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}_z) \psi_f^*(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{z-1}; \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N) \times \psi_i(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_z; \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_z d\mathbf{R}_1 \dots d\mathbf{R}_N \quad (2.9)$$

($\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N$ — координаты ядер в лабораторной системе). Используя адиабатическое приближение, преобразуем это выражение к виду

$$F_{fi}(\mathbf{q}) = \int d\Omega \psi_{J'M'K'}^* \text{rot}(\Omega) \psi_{JMK} \text{rot}(\Omega) \times \times \int \prod_{\alpha} dQ_{\alpha} \psi_{v'}^* \text{vib}(Q_{\alpha}) \psi_v \text{vib}(Q_{\alpha}) \times \times \int \prod_{i=1}^z d\mathbf{r}_i \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}_z) \psi_{n'}^* \text{el}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{z-1}; Q_{\alpha}) \psi_n \text{el}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_z; Q_{\alpha}), \quad (2.10)$$

где штрихованные индексы соответствуют конечному состоянию, векторы \mathbf{Q}_{α} образуют систему нормальных координат молекулы, ориентацию которой в лабораторной системе характеризуют углы Эйлера Ω .

Учитывая, как обычно, равновесные положения ядер в электронных волновых функциях ψ_n^{el} , $\psi_{n'}^{\text{el}}$ и одночастичные волновые XФ-функции $\psi_{\gamma}(\mathbf{r}; \mathbf{R}_s)$ орбиталей γ , получаем для электронной части волновой функции молекулы разложение

$$\psi_n^{\text{el}}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_z; \mathbf{R}_s) = \sum_{n'', \gamma} \langle n | n'', \gamma \rangle \psi_{n''}^{\text{el}}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{z-1}; \mathbf{R}_s) \psi_{\gamma}(\mathbf{r}_z; \mathbf{R}_s), \quad (2.11)$$

где $\langle n | n'', \gamma \rangle$ — генеалогические коэффициенты. С учетом (2.11) импульсная амплитуда (2.10) преобразуется к виду

$$F_{fi}(\mathbf{q}, \mathbf{R}_s) = g_{v'v} \int d\Omega \psi_{J'M'K'}^* \text{rot}(\Omega) \psi_{JMK} \text{rot}(\Omega) F_{m'(\gamma)}^{\text{el}}(\mathbf{q}, \mathbf{R}_s). \quad (2.12)$$

В (2.11) и (2.12) \mathbf{R}_s обозначает совокупность радиусов положения ядер, которые теперь параметры,

$$F_{m'(\gamma)}^{\text{el}}(\mathbf{q}, \mathbf{R}_s) = \langle n | n', \gamma \rangle \int \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}) \psi_{\gamma}(\mathbf{r}, \mathbf{R}_s) d\mathbf{r}, \quad (2.13)$$

$$g_{v'v} = \int \prod_{\alpha} dQ_{\alpha} \psi_{v'}^* \text{vib}(Q_{\alpha}) \psi_v \text{vib}(Q_{\alpha}), \quad \sum_{v'} |g_{v'v}|^2 = 1. \quad (2.14)$$

Допуская, что исследуемые молекулы находятся в основном состоянии и характеризуются тепловым распределением по ротационным состояниям, причем температура

$$T \gg T_{\text{rot}} (T_{\text{rot}} = h^2/8\pi^2 kI),$$

мы можем использовать свойство полноты ротационных функций

$$\sum_{JMK} \psi_{JMK}^* \text{rot}(\Omega') \psi_{JMK} \text{rot}(\Omega) = \delta(\Omega - \Omega').$$

Тогда ИР, усредненное по вращательным состояниям, принимает вид

$$\overline{|F_{(\gamma)}(\mathbf{q}, \mathbf{R}_s)|^2} = \sum_{v'} |g_{0v'}|^2 \int \frac{d\Omega}{8\pi^2} |F_{0v'(\gamma)}^{\text{el}}(\mathbf{q}, \mathbf{R}_s)|^2 = \sum_{v'} |g_{0v'}|^2 \langle 0 | n', \gamma \rangle \int \frac{d\Omega}{4\pi} \left| \int \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}) \psi_{\gamma}(\mathbf{r}; \mathbf{R}_s) d\mathbf{r} \right|^2, \quad (2.15)$$

т.е. результат усредняется по ориентациям вектора \mathbf{q} при фиксированной пространственной ориентации молекулы, как и в теории рассеяния рентгеновских лучей.

Представим молекулярную орбиталь ψ_γ как линейную комбинацию атомных орбиталей (МОЛКАО):

$$\psi_\gamma(\mathbf{r}; \mathbf{R}_s) = \sum_{s=1}^N \sum_{p=1}^{K_s} C_p^s(\gamma) \varphi_p^s(\mathbf{r}_s), \quad \mathbf{r}_s = \mathbf{r} - \mathbf{R}_s, \quad (2.16)$$

где K_s — размерность базиса для атома s , коэффициенты C_p^s отражают свойства гибридизации атомных орбиталей. Отдельные компоненты $\varphi_p^s(\mathbf{r})$ суть кулоновские волновые функции $\varphi_{nlm}(\mathbf{r})$ с фурье-образом

$$\varphi_{nlm}(\mathbf{q}) = \int \varphi_{nlm}(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}) d\mathbf{r} \equiv P_{nl}(q) Y_{lm}(\Omega_q).$$

Подставляя (2.16) в (2.15), получаем

$$\overline{|F_\gamma(\mathbf{q}, \mathbf{R}_s)|^2} = G \int \frac{d\Omega_q}{4\pi} \left| \sum_{s=1}^N \exp(i\mathbf{q}\mathbf{R}_s) \sum_{p=1}^{K_s} C_p^s(\gamma) \varphi_p^s(\mathbf{q}) \right|^2,$$

$$G = \sum_{\nu'} |g_{0\nu'} \langle 0 | n', \gamma \rangle|^2. \quad (2.17)$$

Окончательную формулу для формфактора (2.17) получим в двух вариантах. Первый из них [23] основан на разложении $\exp\{i\mathbf{q}(\mathbf{R}_s - \mathbf{R}_{s'})\}$ в (2.17) по парциальным волнам, что дает

$$\overline{|F_\gamma(\mathbf{q}, \mathbf{R}_s)|^2} = \overline{F_{\text{ат}}^2} + \overline{F_{\text{инт}}^2}. \quad (2.18)$$

Здесь

$$\overline{F_{\text{ат}}^2} = \frac{G}{4\pi} \sum_{s=1}^N \sum_{p,p'}^{K_s} C_p^s(\gamma) C_{p'}^{s*}(\gamma) |P_{n_i l_i}(q)|^2 \delta_{l_i l_{i'}} \delta_{m_i m_{i'}},$$

$$\begin{aligned} \overline{F_{\text{инт}}^2} &= 2G \operatorname{Re} \sum_{s' > s}^{K_s} \sum_{p=1}^{K_s} \sum_{p'=1}^{K_{s'}} C_p^s(\gamma) C_{p'}^{s'*}(\gamma) P_{n_i l_i}(q) P_{n_{i'} l_{i'}}^*(q) \times \\ &\times \sum_{l=|l_i-l_{i'}|}^{l_i+l_{i'}} i^l j_l(q|\mathbf{R}_s - \mathbf{R}_{s'}|) (-1)^{m_i} \sqrt{\frac{(2l+1)(2l_i+1)(2l_{i'}+1)}{4\pi}} \times \\ &\times Y_{l, m_i - m_{i'}}(\Omega_{\mathbf{R}_s - \mathbf{R}_{s'}}) \begin{pmatrix} l & l_i & l_{i'} \\ m_i - m_{i'} & m_i & -m_{i'} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l & l_i & l_{i'} \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \end{aligned}$$

$j_l(qR)$ — сферическая функция Бесселя, $i \equiv (s, p)$, остальные обозначения очевидны. Формула (2.18) является, по видимому, наиболее подходящей для двухатомных молекул и многоатомных молекул с простой симметрией типа CH_4 [23].

В качестве примера рассмотрим σ_g -орбиталь двухатомной молекулы (атомы a и b) с гибридизацией s - и p -орбиталей:

$$\begin{aligned} \psi_{\sigma_g} &= C_s(|ns_a\rangle + |ns_b\rangle) + C_p(|n'p\sigma_a\rangle - |n'p\sigma_b\rangle), \\ \overline{|F_{\text{ат}}^2|} &= \frac{G}{2\pi} \left[C_s^2 |P_{n0}(q)|^2 + C_p^2 |P_{n'1}(q)|^2 \right], \\ \overline{|F_{\text{инт}}^2|} &= \frac{G}{2\pi} \left[2C_s^2 |P_{n0}(q)|^2 j_0(qR) - C_p^2 |P_{n'1}(q)|^2 \times \right. \\ &\times \left. \{j_0(qR) - 2j_2(qR)\} + 2\sqrt{3} C_s C_p P_{n0}(q) P_{n'1}(q) j_1(qR) \right]. \end{aligned}$$

Здесь использованы такие технические детали, как

$$\sum_{J'} (2J' + 1) \begin{pmatrix} J' & l & J \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 = 1, \quad 2 \sum_{\text{leven}} (2l + 1) j_l^2\left(\frac{x}{2}\right) = 1 + j_0(x).$$

В приближении Хартри–Фока для σ -орбитали, занятой двумя электронами, значение $\langle 0 | n', \gamma \rangle^2$ равно 2, а для π -орбиталей оно равно 4. Этот пример показывает, что ИР дают легко интерпретируемый прямой "портрет" отдельных валентных орбиталей, высоко чувствительный, в частности, к характеру sp -гибридизации.

Второй вариант [23] основан на разложении по парциальным волнам $\exp(i\mathbf{q}\mathbf{R}_s)$ в (2.17):

$$\begin{aligned} \overline{|F_\gamma(\mathbf{q}, \mathbf{R}_s)|^2} &= G \sum_{s,s'}^N \sum_{p=1}^{K_s} \sum_{p'=1}^{K_{s'}} C_p^s(\gamma) C_{p'}^{s'*}(\gamma) P_{n_i l_i}(q) P_{n_{i'} l_{i'}}^*(q) \times \\ &\times (-1)^{m_{i'}} \sqrt{(2l_i+1)(2l_{i'}+1)} \sum_{lm} \sum_{l'm'} (-i)^l i^{l'} j_l(qR_s) \times \\ &\times j_{l'}(qR_{s'}) Y_{lm}(\Omega_{\mathbf{R}_s}) Y_{l'm'}^*(\Omega_{\mathbf{R}_{s'}}) (-1)^m \sqrt{(2l+1)(2l'+1)} \times \\ &\times \sum_{LM} (-1)^M (2L+1) \begin{pmatrix} l & l_i & L \\ -m & m_i & M \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l & l_i & L \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \times \\ &\times \begin{pmatrix} l' & l_{i'} & L \\ m' & -m_{i'} & -M \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l' & l_{i'} & L \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (2.19)$$

Поскольку в (2.19) непосредственно входят векторы \mathbf{R}_s , свойства симметрии молекулы содержатся в наиболее явном виде, хотя это выражение более громоздко, чем (2.18). Широкое применение приведенных выше формул обсуждается в разделе 4.

2.3. Электронные волновые функции в твердом теле

В приближении сильной связи волновая функция электрона в монокристалле обладает трансляционной инвариантностью и имеет вид

$$\psi_{\mathbf{k}\lambda}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{R}) \varphi_\lambda(\mathbf{r} - \mathbf{R}). \quad (2.20)$$

Здесь \mathbf{k} — квазиимпульс, отнесенный к первой зоне Бриллюэна, \mathbf{R} — координата ячейки, λ — индекс зоны, соответствующей атомным волновым функциям $\varphi_\lambda(\mathbf{r})$, N — число атомов в кристалле. Фурье-амплитуда (2.4) для (2.20) записывается как

$$\begin{aligned} F_{\mathbf{k}\lambda}(\mathbf{q}) &= \frac{1}{\sqrt{N}} \varphi_\lambda(\mathbf{q}) \sum_{\mathbf{R}} \exp\{i(\mathbf{k} - \mathbf{q})\mathbf{R}\} = \\ &= \sqrt{N} \varphi_\lambda(\mathbf{q}) \sum_{\mathbf{B}} \delta_{\mathbf{k} + \mathbf{B}, \mathbf{q}}, \end{aligned} \quad (2.21)$$

где \mathbf{B} — вектор обратной решетки. Выражение для сечения, таким образом, передается формулой [7, 24]

$$\begin{aligned} \frac{d^4\sigma}{d\Omega_1 d\Omega_2 dE_1 dE_2} &= \frac{p_1 p_2 g}{(2\pi)^3 p_0} \sum_{\mathbf{B}} |\varphi_\lambda(\mathbf{q})|^2 N \delta_{\mathbf{k} + \mathbf{B}, \mathbf{q}} \times \\ &\times \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{еэ}}^{\text{Mott}} \delta(E_1 + E_2 - \varepsilon_\lambda(\mathbf{k}) - E_0), \end{aligned} \quad (2.22)$$

причем нужно иметь в виду, что $NV\delta_{\mathbf{q}, \mathbf{k}} = (2\pi)^3 \delta(\mathbf{q} - \mathbf{k})$, где V — пространственный объем, приходящийся на один атом. В формуле (2.22) фактор g равен числу валентных электронов на один атом; для краткости в дальнейшем мы полагаем его равным единице.

При фиксированном $\varepsilon_\lambda(\mathbf{k}) = -E_0 + E_1 + E_2$, меняя \mathbf{q} в заданном направлении в монокристалле (что позволяет делать техника ЭИС), мы будем иметь ИР $|F_{\mathbf{k}\lambda}(\mathbf{q})|^2$ в виде дискретного набора пиков, соответствующих разным \mathbf{B} , где \mathbf{k} определяется энергией $\varepsilon_\lambda(\mathbf{k})$. И лишь плавно меняя

величину $E_1 + E_2$, тем самым $\varepsilon_i(\mathbf{k})$, а следовательно, и \mathbf{k} , мы получим в первой зоне Бриллюэна ($\mathbf{V} = 0$) весь ход функции $|\varphi_z(\mathbf{q})|^2$ (см. далее о поликристаллах Al_2O_3).

При внешней лаконичности формула (2.22) является весьма емкой и позволяет детально анализировать интересные экспериментальные данные, а также (как одно из теоретических предложений) рассматривать богатые проявления sd -гибридизации волновых функций электронов в зоне проводимости монокристалла меди [24], что в свою очередь указывает на перспективность $(e, 2e)$ -метода для исследования электронной структуры высокотемпературных сверхпроводников (см. [25–28], где представляет интерес теоретическая дискуссия других аспектов зонной структуры в связи с $(e, 2e)$ -методом).

Рассмотрим влияние коллективных эффектов на одночастичные степени свободы, используя язык одночастичных функций Грина. Для этого представим формулу (2.4) в виде

$$F_{xf}(\mathbf{q}) = \int \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}_N) \psi_{xf}^*(1, \dots, N-1) \times \\ \times \psi_0(1, \dots, N) d\tau_1 \dots d\tau_N \equiv \frac{1}{\sqrt{N}} S_{xf} \varphi_x(\mathbf{q}). \quad (2.23)$$

Здесь S_{xf} — спектроскопический множитель, функция $\varphi_x(\mathbf{q})$ нормирована на единицу. Детерминант Слэтера ψ_0 можно записать как тождество [70]

$$\psi_0(1, \dots, N) \equiv \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_i \varphi_i(N) \hat{a}_i |0\rangle,$$

где i — индекс состояния электрона, \hat{a}_i — оператор уничтожения этого электрона, $|0\rangle \equiv \psi_0$. Выражение (2.23) при этом принимает компактную форму:

$$F_{xf}(\mathbf{q}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \varphi_x(\mathbf{q}) (\hat{a}_x)_{0f}. \quad (2.24)$$

Заметим, что для плоских волн $\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{q}) = \delta(\mathbf{k} - \mathbf{q})$.

Введем спектральную плотность одночастичной функции Грина [71]

$$A(\mathbf{q}, \varepsilon) = \sum_f |(\hat{a}_{\mathbf{q}})_{0f}|^2 \delta(\varepsilon - \varepsilon_f) \quad (2.25)$$

с теми свойствами, что для ферми-газа невзаимодействующих электронов

$$A^0(\mathbf{q}, \varepsilon) = \delta(\varepsilon - [\varepsilon_{\mathbf{q}} - \mu]),$$

величина

$$n(\mathbf{q}) = \int_{-\infty}^0 A(\mathbf{q}, \varepsilon) d\varepsilon$$

характеризует суммарное ИП электронов в твердом теле, а отличие функции $n(\mathbf{q})$ от ступенчатой функции $\Theta(q - k_F)$ есть простейшее проявление "неидеальности" вырожденного электронного газа. Сравнивая (2.25) с (2.23) и (2.24), мы видим, что функция $A(\mathbf{q}, \varepsilon)$ является величиной $\sum_f S_{xf}^2 |\varphi_x(\mathbf{q})|^2$, отнесенной к единичному интервалу энергии. Теперь мы можем записать выражение для сечения [25, 26]:

$$\frac{d^4\sigma}{d\Omega_1 d\Omega_2 dE_1 dE_2} = \frac{p_1 p_2}{(2\pi)^3 p_0} \left(\frac{d\sigma}{d\Omega_1} \right)_{ee}^{\text{Mott}} \times \\ \times C_\sigma^2 A(\mathbf{q}, \varepsilon) \delta(E_1 + E_2 - \varepsilon - E_0), \quad (2.26)$$

где спектроскопический множитель C_σ^2 отражает вырождение по спине. Формула, эквивалентная (2.26), известна в ядерной физике [72] и используется для анализа данных реакции $(e, e'p)$ при энергии $E_0 \simeq 600$ МэВ на средних и тяжелых ядрах [61], когда высока плотность уровней конечного ядра.

Из выражения (2.26) видно, что $(e, 2e)$ -метод позволяет исследовать всю "топографию" спектральной плотности $A(\mathbf{q}, \varepsilon)$ — ее зависимость как от \mathbf{q} , так и от ε . Эта "топография" и раскрывает роль коллективных эффектов.

В качестве примера рассмотрим выбивание электрона из замкнутой оболочки атома в металле ("глубокую дырку"). Здесь интересен коллективный отклик электронов проводимости на "внезапное" появление глубокой дырки [25, 26]. Важны два упрощающих обстоятельства. Во-первых, глубокая дырка не размножается (в противоположность мягким частично-дырочным возбуждениям ферми-газа) и можно не учитывать приходящийся на нее импульс отдачи ("бесконечно тяжелый ион"). Во-вторых, импульс коллективного возбуждения мал по сравнению со средним значением q для сильно связанного электрона.

Таким образом, фактор, учитывающий образование глубокой дырки α , вводится просто как отдельный множитель, и импульсная амплитуда (2.24) может быть представлена в виде

$$F_{xf}(\mathbf{q}) = C_\sigma (\hat{a}_x)_{0f} \varphi_x(\mathbf{q}),$$

так что выражение для сечения записывается как

$$\frac{d^4\sigma}{d\Omega_1 d\Omega_2 dE_1 dE_2} = \frac{p_1 p_2}{(2\pi)^3 p_0} \left(\frac{d\sigma}{d\Omega_1} \right)_{ee}^{\text{Mott}} \times \\ \times S_\alpha^2 Z_\alpha(\varepsilon) |\varphi_{nl}(q)|^2 \delta(E_1 + E_2 - \varepsilon - E_0),$$

где

$$Z_\alpha(\varepsilon) = \sum_f |(\hat{a}_x)_{0f}|^2 \delta(\varepsilon - \varepsilon_f) \quad (2.27)$$

— спектральная плотность глубокой дырки [73], суммирование проводится по возбужденным состояниям системы электронов проводимости, $S_\alpha^2 = 2(2l + 1)$.

В теории коллективного отклика [73] функция $Z_\alpha(\varepsilon)$ имеет форму

$$Z_\alpha(\varepsilon) = \sum_n \left(\exp(-a) \frac{a^n}{n!} \right) A(\varepsilon - \varepsilon_0 - n\omega_p). \quad (2.28)$$

Здесь $A(x) \sim |x|^{-(1-\alpha)} \Theta(x)$, $\alpha = 2 \sum (2l + 1) (\delta_l/\pi)^2$, $a \simeq r_s/6$, δ_l — фазы рассеяния электрона на потенциале глубокой дырки, r_s — среднее расстояние между электронами проводимости, ω_p — энергия плазмона (для краткости, ее дисперсия не обсуждается).

Рассмотрим в (2.28) член с $n=0$ (основной пик без плазмонных сателлитов). Расчеты показывают [73], что для таких металлов, как Li, Na, Cu, значения $1 - \alpha$ равны 0,80, 0,87, 0,98 соответственно, т.е. в $(e, 2e)$ -сечении должна наблюдаться пороговая сингулярность Махана–Нозьера при $\varepsilon \rightarrow \varepsilon_0$ в виде острого максимума асимметричной формы [25, 26]. В то же время для порогового фотопоглощения ультрафиолета, которое рассматривалось в работах [73] как физическое приложение теории коллективного отклика, результат будет

иным. Вместо $A(\varepsilon)$ в (2.28) фигурирует величина $B(\omega) \sim |\omega|^{-\alpha_l}$, где $\alpha_l = 2(\delta_l/\pi) - \alpha$, $\omega = \varepsilon - \varepsilon_0$, l — орбитальный момент электрона на поверхности Ферми после его перехода туда из глубоко связанного состояния.

Если $1 - \alpha > 0$, но $\alpha_l < 0$ (например, при s - p -переходах в Li, Na и некоторых других металлах, где $\alpha_1 \simeq -0,1$ [73, 74]), то сингулярность Махана – Нозьера реализуется при фотопоглощении как пороговое подавление сечения. Физическая причина в том, что проявляются сингулярности не функции $Z(\varepsilon)$ для глубокой дырки, а спектральной плотности $B(\omega)$ для свертки функции Грина глубокой дырки с функцией Грина электрона проводимости при действии нестационарного потенциала глубокой дырки. Это лишь один из множества примеров, когда $(e, 2e)$ -метод может дать принципиально новую информацию об изучаемом объекте (в отличие от фотометодов), и достигнутое в настоящее время разрешение по энергии позволяет проводить такие эксперименты (см. ниже).

Другим примером исследования спектральной плотности $A(\varepsilon, \mathbf{q})$ с помощью $(e, 2e)$ -метода может служить изучение плазмаронного сателлита зоны проводимости в металлах. Для идеального ферми-газа спектральная плотность $A(\varepsilon, \mathbf{q})$ как функция ε при фиксированном \mathbf{q} равна нулю везде, кроме энергии $\varepsilon = \varepsilon_0 - (k_F^2 - q^2)/2m^*$, где имеется пик с единичной интенсивностью. Для реального электронного газа, например в тонкой пленке Mg ($r_s = 3$), результат расчета методом случайных фаз таков [75], что у дна зоны проводимости (скажем, при $q = 0,2k_F$) располагаются два сравнимых по величине пика: один с интенсивностью 0,6 примерно там, где находится единичный пик для идеального ферми-газа, а другой с интенсивностью 0,35 на $1,5\omega_p$ ниже дна зоны проводимости ($\omega_p \simeq 17$ эВ). Второй пик обусловлен коллективным возбуждением — плазмароном. Его характерной чертой является то, что предельный импульс q_{\max} , выше которого дырочный уровень размывается (приобретает большую ширину), равен приблизительно $0,5k_F$ [75]. Это свойство очень удобно для исследования именно $(e, 2e)$ -методом: оно позволяет выделить "тривиальные" события, когда электрон выбивается из зоны проводимости и возбуждает плазмон "внешним образом" при движении через пленку. Проведенные экспериментальные исследования [44, 45] дали лишь предварительные указания на существование плазмарона из-за недостаточной статистической точности.

Изложив основы формализма, мы можем перейти теперь к рассмотрению результатов, полученных для атомов, молекул и твердого тела.

3. Электронная импульсная спектроскопия атомов

3.1. Атомы как мостик к квантовой химии

В качестве исследуемого материала для целей ЭИС использовались в основном атомы благородных газов He, Ne, Ar, Xe, Kr. С благородными газами в кинематике ЭИС активно экспериментировали австралийские и итальянские ученые, поэтому мы сошлемся здесь на обзоры [76–79], в которых содержатся ссылки на конкретные публикации.

Язык ЭИС — это язык ХФ-орбиталей, и только в случае легких атомов (H, He, H⁻, Li и т.п.) можно использовать язык теории квантовых систем малого

числа частиц. По сути мы имеем дело с разными приближенными моделями одной и той же физической реальности, которые различаются тем, что в ХФ-модели часть ее-взаимодействия учитывается неявным образом в потенциале среднего поля, а часть задается явно в волновой функции атома (иона-остатка) путем включения в нее взаимодействия нескольких конфигураций (так называемых корреляционных эффектов).

В моделях теории систем малого числа частиц предполагается либо прямое численное решение исходного уравнения Шрёдингера, либо использование пробных функций с учетом в них радиальных и угловых корреляторов, когда в волновую функцию вводится явная зависимость от координаты r_{12} . Например, для парегелия можно взять пробную волновую функцию основного 1S_0 -состояния с включением взаимодействия конфигураций $(1s, 1s)$, $(1s, 2s)$, $(2s, 2s)$, $(2p, 2p)$ и т.д. или функцию типа функции Хиллерааса (см. (3.12)). Естественно, эти представления связаны между собой и, скажем, функцию Хиллерааса всегда можно разложить по полной системе одночастичных ХФ-функций, хотя число значимых членов такого разложения может быть велико.

Обсуждая на примере атома He важный вопрос, как волновые функции многоэлектронных систем отличаются от приближения Хартри–Фока (или как у этих систем проявляются ее-корреляции), мы используем в данном разделе язык взаимодействия ХФ-конфигураций, а далее рассмотрим атом He с позиций теории малого числа частиц.

После "мгновенного удара" образуется виртуальное состояние атома с дыркой, которое должно распасться на состояния иона с той же энергией связи; обозначим такое состояние индексом α . Именно по этому индексу мы должны произвести суммирование при подсчете сечения (2.5). Запишем начальное состояние атома в виде произведения волновой функции орбитали, с которой происходит ионизация, и минора-остатка:

$$|\psi_i\rangle = \frac{1}{\sqrt{Z}} \sum |\phi_{nl} \Phi_i^R\rangle. \quad (3.1)$$

Число членов в сумме соответствует числу электронов в системе.

Состояние иона запишем для общности в представлении взаимодействия конфигураций:

$$\langle \psi_{f_x} | = a_{z0} \langle \Phi_{f_x}^{\text{HF}} | + \sum_j a_{zj} \langle \Phi_{f_x}^j |. \quad (3.2)$$

Здесь $\langle \Phi_{f_x}^j |$ — конфигурации, которые, по нашему представлению, должны присутствовать в модели иона. Согласно теореме Бриллюэна они включают два и более возбужденных электрона, чтобы соответствовать тем же квантовым числам, что и состояние $|\Phi_{f_x}^{\text{HF}}\rangle$.

Сворачивая (3.1) и (3.2), приходим к выражению

$$F_{f_x i}(q) = \sum \Phi_{nl}(q) \left[a_{z0} \langle \Phi_{f_x}^{\text{HF}} | \Phi_i^R \rangle + \sum_j a_{zj} \langle \Phi_{f_x}^j | \Phi_i^R \rangle \right]. \quad (3.3)$$

Роль суммы по числу электронов на орбите в (3.3) после подстановки в (2.5) и усреднения по начальным состояниям сводится к простой замене фактора Z в сечении на число электронов на орбитали N_{nl} . В свою очередь квадрат величины в квадратных скобках в (3.3) равен спектроскопическому фактору $S_{f_x i}$, рассмотренному в разделе 2.1. Следует заметить, что свертка $\langle \Phi_{f_x}^{\text{HF}} | \Phi_i^R \rangle$ не

равна единице, так как радиальные одночастичные функции атома и иона, вообще говоря, различны [80]. Свертки в сумме по j могут либо равняться нулю в силу ортогональности угловых состояний (как это имеет место для инертных газов), либо вносить, как правило, небольшой вклад в случае малой заселенности внешней оболочки.

Конечно, возможны и другие разложения начального и конечного состояний в зависимости от физических свойств мишени и иона, но формфактор (3.3) в любом случае в приближении взаимодействия конфигураций будет содержать фурье-образ одночастичной волновой функции орбитали, с которой произошла ионизация. Идентификация этой орбитали производится по форме q -зависимости дифференциального сечения и разностному спектру энергий $\varepsilon_{xf} = -E_0 + E_1 + E_2$.

Классические угловые спектры в случае $(e, 2e)$ -ионизации с $2s$ - и $2p$ -оболочек атома Ne иллюстрирует рис. 2. Качественное различие форм кривых трехкратных дифференциальных сечений (TDCS — triple differential cross section) является ярким примером преимуществ ЭИС, позволяющей с большой точностью выделять вклады s - и p -компонент при исследовании гибридных орбиталей в квантовой химии, а также хорошо различать по

виду ИР, например, σ_u - и σ_g -орбитали в двухатомных молекулах (N_2 , F_2 и т.д.). При меньших углах в случае p -оболочки наблюдается отклонение расчета с пробными функциями из справочника [80] от эксперимента, что можно отнести к необходимости учета в атоме Ne небольшой корреляции $2s$ - и $2p$ -конфигураций. На этот факт обращено внимание в статье [81].

Исключительный интерес представляет серия симметричных релятивистских экспериментов по ионизации k -оболочек атомов Cu, Ag, Au [82]. Корреляционные эффекты не слишком важны для глубоких дырок, поэтому ионизация k -оболочек тяжелых атомов близка по физике явления к ионизации Ne, однако в этом случае велика роль внеэнергетических эффектов за счет искажения плоских волн, поскольку они "длительное" время пребывают в среднем атомном поле, а также релятивистских эффектов. Простые оценки [83] показали правильность такого предположения; более полную реализацию в виде релятивистских расчетов в приближении искаженных волн (DWIA — distorted wave impuls approximation) оно нашло в работе [84].

Вместе с тем для описания деталей потребовалось произвести полные релятивистские расчеты: учесть квантово-электродинамический пропагатор, спин-орбитальные эффекты, синглетные и триплетные состояния, отказаться от факторизуемости амплитуды. Стало очевидным, что квазирелятивистский подход не работает. Очевидным стало и то, что при расчете искаженных волн необходимо принимать во внимание, помимо упругих каналов рассеяния, и каналы возбуждения. Эти обстоятельства накладывают естественные ограничения на применимость PWIA (см. (2.3)) в случае ионизации с внутренних оболочек: увеличивая энергию, мы переходим в релятивистскую область, где элегантная структура формулы (2.5) разрушается. Другие ограничения рассматриваются в разделе 3.3.

Вернемся к корреляционным эффектам и их влиянию на энергетические и угловые спектры. Если в функции начального состояния взаимодействие конфигураций сильное, то представление (3.2) следует использовать не только для иона, но и для мишени. В этом случае в формуле (3.3) могут появиться вклады от ИР орбиталей с разными угловыми моментами, например s и p , что скажется как на энергетических, так и на импульсных (угловых) спектрах $(e, 2e)$ -реакций. В частности, в дополнение к пикам от основных ХФ-орбиталей в энергетическом спектре при определенном разрешении можно видеть соответствующие корреляционные пики, сателлиты основных пиков разной интенсивности (рис. 3). Этот вывод сделан Левиным в работе [22], где представлены расчеты энергетических и угловых спектров для атомов C и Be с учетом интенсивного взаимодействия конфигураций в основном состоянии.

Бериллий интересен тем, что похож на атом Ne: имея заполненную внутреннюю оболочку, он содержит также два электрона на внешней оболочке. Основное 1S_0 -состояние является суперпозицией двух конфигураций: $0,95(1s^22s^2) + 0,32(1s^22p^2)$. Оно может переходить либо в 2S -состояние иона Be^+ (конфигурация $1s^22s$, энергия перехода $\varepsilon_{fi} = 9,3$ эВ), либо в 2P -состояние (конфигурация $1s^22p$, $\varepsilon_{fi} = 13,3$ эВ). В отличие от Ne состояния иона Be^+ квазивырождены, поскольку энергии перехода в эти состояния различны, и в энергетическом $(e, 2e)$ -спектре наблюдается дополнительный корреляционный пик. Как

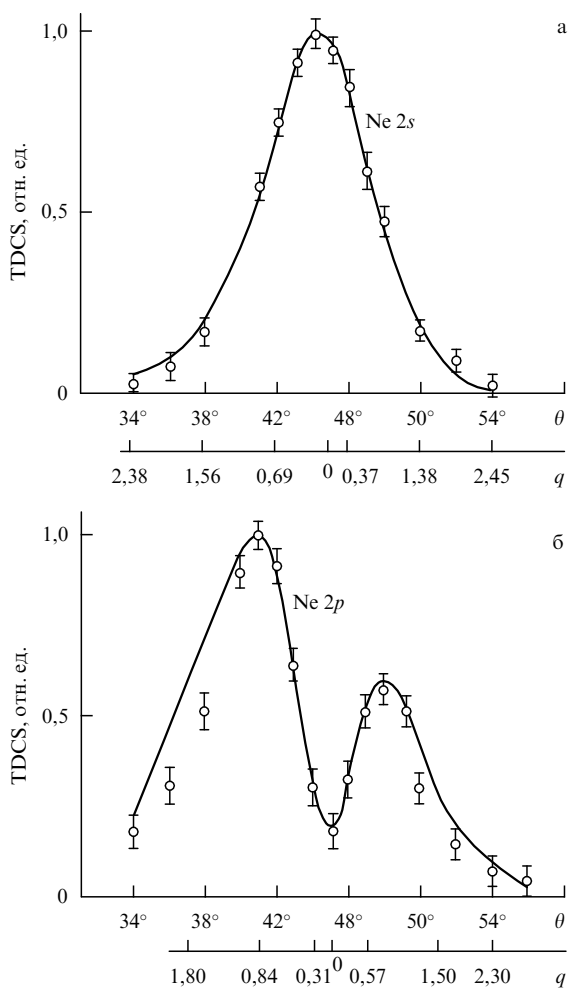


Рис. 2. Классическое угловое и импульсное TDCS для реакции $Ne(e, 2e)Ne^+$ при $(e, 2e)$ -ионизации с s -оболочки (а) и p -оболочки (б). $E_0 = 2,6$ кэВ [78].

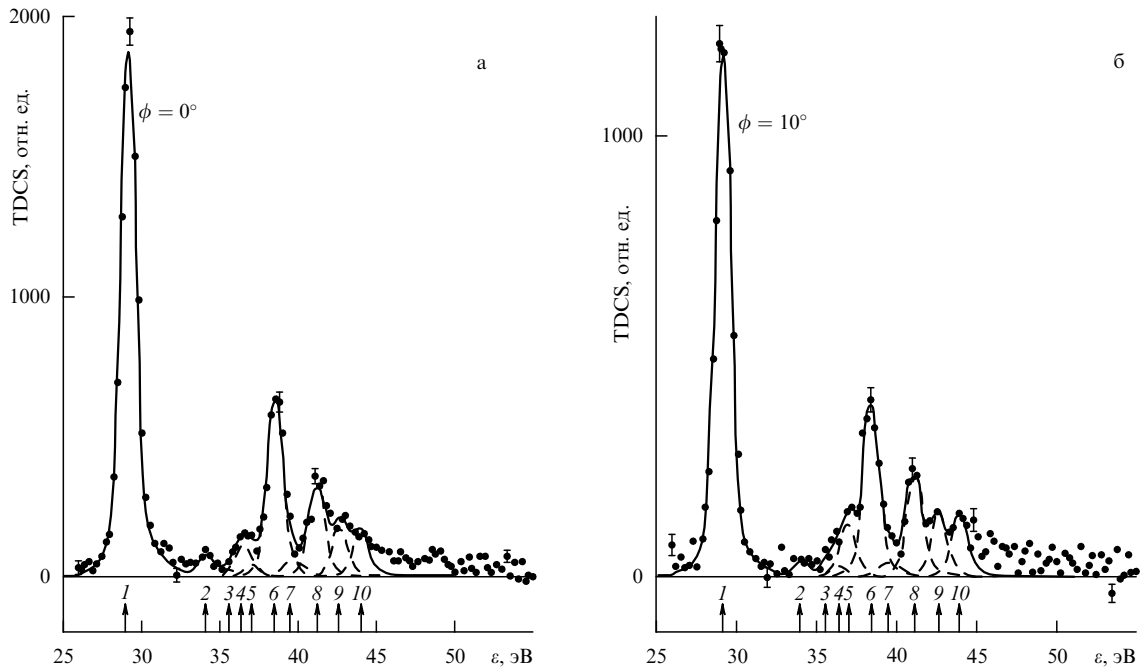


Рис. 3. Энергетический спектр атома аргона, измеренный в симметричной кинематике ЭИС-эксперимента при $\phi = 0^\circ$ (а) и $\phi = 10^\circ$ (б). Пики 1, 4, 6, 8, 9 принадлежат семейству 2S , остальные — семействам 2P и 2D . $E_0 = 500$ эВ [133].

и в случае гелия, P -формфактор примерно в 100 раз меньше S -формфактора, но в целом распределения соответствуют представленным на рис. 2.

3.2. Гелий как простейшая мишень

Гелий является простейшей двухэлектронной мишенью, которая позволяет в ряде случаев исследовать в рамках трех- и четырехчастичных микроскопических моделей как механизмы $(e, 2e)$ - и $(e, 3e)$ -столкновений, так и влияние ее-корреляций на структуру энергетических спектров и форму угловых дифференциальных сечений. Гелий является своего рода полигоном для "обкатки" различных микроскопических моделей в теории рассеяния нескольких заряженных частиц, в том числе моделей волновых функций атома с прямым включением ее-корреляторов (подразумевается, что классическая ХФ-модель включает влияние ее-взаимодействия непрямым образом, через среднее поле).

В природе распространен главным образом парагелий, у которого координатная часть волновой функции основного состояния симметрична. Ее можно представить в виде суммы

$$\psi_i(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \Phi_{0l}(r_1, r_2) \langle Y_l(\mathbf{n}_1) | Y_l(\mathbf{n}_2) \rangle \quad (3.4)$$

по угловым корреляциям, где для вычисления функции Φ_{0l} используются, как правило, симметризованные произведения пробных функций лаггеровского типа.

С учетом (3.4) формула (2.5) после интегрирования по dE_1 и угловым переменным принимает вид

$$\frac{d^3 \sigma_n}{d\Omega_1 d\Omega_2 dE_2} = \frac{2^6 p_1 p_2}{\pi p_0} \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{ce}}^{\text{Mott}} \sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) \times$$

$$\times \left| \int_0^{\infty} r_1^2 j_l(qr_1) dr_1 \int_0^{\infty} r_2^2 \varphi_{nl}(r_2) \Phi_{0l}(r_1, r_2) dr_2 \right|^2, \quad (3.5)$$

где $\varphi_{nl}(r)$ — кулоновские функции стационарных состояний в поле с зарядом $Z = 2$, $j_l(x)$ — сферическая функция Бесселя. При записи (3.5) учтено, что водородоподобный ион-остаток может находиться как в основном ($n = 1$, $l = 0$), так и в возбужденном состоянии.

Гелий — особый атом. В силу большой энергии связи ($\varepsilon_i = -79$ эВ) в разнообразных простых и коррелированных моделях волновой функции ψ_i доминирует вклад Φ_{00} с весом 94–98%. Замечено, что практически все известные модели волновой функции дают одно и то же сечение в окрестности квазиупругого пика. Детали посредством ЭИС-экспериментов здесь не различаются (рис. 3а). Для объяснения этого обстоятельства приведем выражение для импульса q в случае компланарной симметричной кинематики ЭИС-экспериментов:

$$q \simeq \sqrt{2E_0} \left(1 - \frac{\cos \theta}{\cos \theta^*} \right), \quad \theta^* \simeq \frac{\pi}{4} - \frac{\varepsilon_{if}}{2E_0}. \quad (3.6)$$

Из формулы (3.5) следует, что для $n = 1$ в максимуме сечения импульс $q = 0$. Раскладывая подинтегральное выражение в (3.5) в ряд в окрестности $q = 0$, получаем

$$F_{ji}(\mathbf{q}) \simeq A - Bq^2. \quad (3.7)$$

Здесь слагаемое A определяет абсолютную величину сечения, которая в ранних опытах практически не измерялась, а в более поздних данные сильно (примерно в два раза) различались у разных экспериментаторов [85, 86], поскольку предлагалось несколько методик подсчета площади пересечения электронного и атомного потоков. Таким образом, слагаемое A в (3.7) не дает возможности сформулировать определенные заключения о функции основного состояния.

В свою очередь коэффициент B , задающий форму параболы, пропорционален интегралу:

$$B \propto \int_0^{\infty} r_2^4 dr_2 \int_0^{\infty} r_1^2 \exp(-2r_1) \Phi_{00}(r_1, r_2) dr_1. \quad (3.8)$$

Как следует из (3.8), интегрирование по r_2 существенно "вырезает" внутреннюю область одночастичной волновой функции гелия при $r_2 \leq |e_i|^{-1/2} \simeq 0,5$ а. е., и тем самым коэффициент B определяется в значительной степени ее асимптотикой, которая должна быть одинаковой у всех "правильных" пробных функций.

С точки зрения исследования ее-корреляций более интересны эксперименты, в которых ион He^+ оказывается в возбужденном состоянии с главным квантовым числом $n \geq 2$; обозначим такие реакции как $(e, 2e)^*$. В этом случае плотность распределения запишется в виде

$$\sum_f |F_{fi}(\mathbf{q})|^2 = \rho_n(q) = \sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) \left| \int_0^{\infty} r_2^2 j_l(qr_2) dr_2 \int_0^{\infty} r_1^2 \varphi_{nl}(r_1) \Phi_{0l}(r_1, r_2) dr_1 \right|^2. \quad (3.9)$$

Теперь уже слагаемое с $l=0$ может и не играть доминирующей роли, и вклады высших волн должны сказываться на форме сечений.

Серия симметричных экспериментов для реакций типа $\text{He}(e, 2e)\text{He}_n^+$ с $n=2$ и $n=3$ поставлена австралийскими учеными в середине 80-х годов [87]. В них обнаружены существенные отличия экспериментальных сечений от рассчитанных по ХФ-модели, однако впоследствии правильность PWIA-расчетов, представленных в [87], была подвергнута сомнению [88], хотя начальная энергия равнялась 1,2 кэВ.

Использование искаженных волн несколько выправило ситуацию и обосновывалось тем, что возбужденное состояние пространственно "шире" основного и электроны "больше времени" проводят в искажающем атомном поле.

На самом деле необходимость учета искаженных волн в экспериментах [87] определялась некомпланарностью их геометрии. Если импульсы начального и конеч-

ного электронов не лежат в одной плоскости, то механизм квазиупругого выбивания не становится единственным и требуется учитывать внутренние перерассеяния. При небольшом азимутальном угле это нетрудно сделать путем вычисления эйкональных поправок. В свою очередь необходимость некомпланарной кинематики обсуждаемых экспериментов определялась существенным ростом интенсивности спутных спектральных линий при росте азимутального угла.

Рисунок 4 иллюстрирует влияние явных корреляций на форму дифференциальных сечений в случае, когда ион-остаток пребывает в основном состоянии с главным квантовым числом $n=1$, а также в случае его возбуждения в состоянии с квантовыми числами $n=2$ и $n=3$ [89]. Для расчетов использовались гелиевая функция ХФ-типа из [80], которую мы обозначим аббревиатурой RHF:

$$\psi_i^{\text{RHF}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \Phi(\mathbf{r}_1) \Phi(\mathbf{r}_2), \quad \Phi(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^5 \alpha_i \varphi_i^{1s}(r), \quad (3.10)$$

а также функции, содержащие явно как радиальные, так и угловые корреляции — это одна из функций Сильвермана – Платаса – Матсена (SPM) [90]

$$\psi_i^{\text{SPM}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{1+\lambda^2}} \left\{ N \left[\varphi^{1s}(r_1) \varphi^{1s'}(r_2) + \varphi^{1s'}(r_1) \varphi^{1s}(r_2) \right] + \frac{4\pi\lambda}{\sqrt{3}} \varphi^{2p}(r_1) \varphi^{2p}(r_2) \langle Y_1(\mathbf{n}_1) | Y_1(\mathbf{n}_2) \rangle \right\}, \quad (3.11)$$

и функция Хиллераасовского типа (H) [91]

$$\psi_i^{\text{H}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = N \left[\varphi^{1s}(r_1) \varphi^{1s'}(r_2) + \varphi^{1s'}(r_1) \varphi^{1s}(r_2) \right] (1 + C_0 e^{-\lambda r_{12}}). \quad (3.12)$$

В формулах (3.10)–(3.12)

$$\varphi^{1s}(r) = \sqrt{\frac{\gamma^3}{\pi}} \exp(-\gamma r), \quad \varphi^{2p}(r) = \sqrt{\frac{\delta^5}{3\pi}} r \exp(-\delta r),$$

где параметры γ и δ зависят от типа модели. Важно пояснить, что для обозначения функции с явными угловыми корреляциями мы используем принятое в современной литературе спектроскопическое обозначение $(1s1s')$ вместо $1s^2$, которое подчеркивает, что электроны находятся на разных s -орбитах.

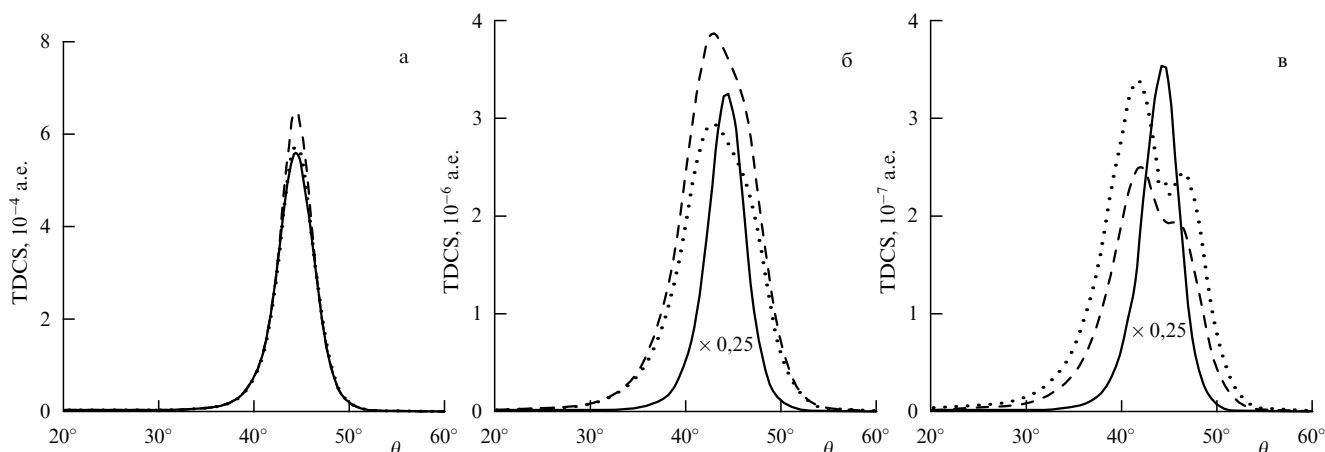


Рис. 4. TDCS как функция угла разлета θ для реакции $\text{He}(e, 2e)\text{He}^+$: (а) $n=1$, (б) $n=2$, (в) $n=3$. Сплошная линия — функция RHF (3.10); штриховая — SPM (3.11); точки — H (3.12). $E_1 = E_2 = 2$ кэВ [89].

Как видно, сечения для моделей с явным учетом ее-корреляций отличаются по абсолютной величине и по форме от сечения для ХФ-функции при $n = 2$ и $n = 3$. Особо следует подчеркнуть, что отмеченное расщепление квазиупругого пика возникает в первую очередь благодаря радиальным ее-корреляциям, хотя из вида (3.2) можно было бы заключить, что наблюдаемый эффект вызван примесью высших волн, т.е. угловыми ее-корреляциями. Такой вывод следует из практически полного совпадения сечений, рассчитанных по формуле (3.2) как с учетом только слагаемого с $l = 0$, так и без этого ограничения, т.е. p -волны в данном случае не играют существенной роли.

Попробуем разобратся в явном противоречии, возникающем при описании атома-мишени различными моделями (на разных "языках", как мы писали в разделе 3.1). Ограничимся в (3.9) слагаемым с $l = 0$. Пусть функция Φ_{00} является симметричной суммой экспонент $\exp(\alpha_i r_1 + \alpha_j r_2)$ с некоторыми коэффициентами c_i . Тогда двойной интеграл в (3.9) равен сумме

$$\sum_i \frac{c_i}{(q^2 + \alpha_i^2)^2}.$$

Если $n = 2$, то внутренний интеграл перекрытия в (3.9) может стать отрицательным, что невозможно при $n = 1$. Если к тому же показатели экспонент различны, то вышеприведенная сумма может иметь несколько экстремумов, причем при $q = 0$ будет не максимум, а минимум, что и наблюдается в случае SPM- и Н-функций. Для RHF-функции этого не наблюдается, хотя она тоже состоит из суммы экспонент.

С точки зрения физики обсуждаемый эффект возникает благодаря концептуальной разнице структуры 1S_0 -состояний. Действительно, использование SPM- и Н-функций с радиальными корреляциями позволяет рассматривать два механизма ионизации: либо выбивается электрон из $1s$ -состояния, а оставшийся электрон из $1s'$ -состояния переходит в возбужденное состояние иона He^+ из-за присутствия в разложении соответствующей ХФ-компоненты, либо выбивается электрон из $1s'$ -состояния, а оставшийся электрон из $1s$ -состояния переходит в возбужденное состояние иона He^+ по той же причине. Интерференция амплитуд, отвечающих этим двум механизмам, приводит к смещению бинарного пика в сторону меньших углов, размыванию его формы и даже заметному расщеплению бинарного пика на два.

В случае ХФ-функции оба электрона "сидят" на одной орбите, поэтому реализуется только один механизм $(e, 2e)$ -рассеяния. В свою очередь размещение электронов на разных орбитах связано с тем, что они — заряженные частицы. Один электрон "видит" заряд ядра $Z = 2$, располагается ближе к нему и экранирует одну единицу заряда, другой же электрон "видит" заряд $Z = 1$ и располагается дальше от ядра. Эта качественная картина соответствует модному в последнее время приближению Темкина – Поета [92] (s -атом).

Обычно пробные радиальные функции ХФ-типа имеют вид суммы произведений полиномов Лагерра и экспонент [80]. Разложение радиально-коррелированной волновой функции He по такому "штурмовскому" базису приводит к достаточно интенсивному смешиванию конфигураций (ns , ms), что редко используется в практике ХФ-расчетов. С позиции идеологии приближения Хартри – Фока явные радиальные корреляции есть

результат сильных обменных процессов, в этом смысле ХФ-функции и функции Хиллерааса противоположны друг другу.

Таким образом, из приведенных результатов следует, что в случае гелия $(e, 2e)$ -ионизация с переходом иона в основное состояние практически не дает нам информации о типе волновой функции атома (разве что небольшое уменьшение спектрофактора в случае функций, отличных от ХФ-модели). Ограниченность углового диапазона измерений значениями $q \leq 2$ а. е. не позволяет сделать однозначного заключения об электронной плотности на небольших расстояниях от ядра, о короткодействующих угловых и даже радиальных корреляциях электронов, т.е. имеется целый набор различных пробных волновых функций, физически эквивалентных в смысле описания ИР в пределах погрешностей и ограниченности диапазона измерений. Это чем-то напоминает ситуацию в ядерной физике с фазово-эквивалентными потенциалами.

В то же время ионизация с одновременным возбуждением иона-остатка в этом отношении более информативна. Прежде всего в таких ЭИС-экспериментах можно изучать радиальные ее-корреляции, поскольку их присутствие в мишени значительно влияет не только на абсолютную величину, но и на форму TDCS. Иными словами, $(e, 2e)^*$ -эксперименты позволяют различать тип функций.

Что касается угловых ее-корреляций, то их наличие в волновой функции мишени слабо отражается на рассчитанных сечениях. Однако эти выводы во многом обусловлены спецификой атома He , который является самым "компактным" атомом, и в случае более тяжелых двухэлектронных атомов, например Mg , или молекул необходимо учитывать оба типа корреляций.

Кроме того, принимая во внимание соотношение (3.5), можно заключить, что ЭИС-эксперименты с менее "компактными" двухэлектронными атомными мишенями, например H^- , или изначально возбужденным атомом более информативны о деталях волновой функции на расстояниях более 1 а. е. от ядра. Это же касается и молекул, о чем пойдет речь в разделе 4.

3.3. Поправки к плосковолновому импульсному приближению

На примере гелия удобно исследовать границы применимости ЭИС как метода, основанного на модели квазиупругого удара и плоских волн, поскольку чистых экспериментов на атомах в ЭИС-кинематике немного: либо начальная энергия пучка недостаточна, чтобы выполнялась формула (2.5), либо геометрия эксперимента некомпланарная. В последнем случае механизм квазиупругого выбивания становится недоминирующим и необходимо учитывать вклад вторичных процессов.

Типичная серия симметричных $(e, 2e)$ -экспериментов на атоме гелия в зависимости от начальной энергии E_0 представлена на рис. 5 [93], из которого отчетливо видно, что расчеты в плосковолновом приближении практически совпадают с расчетами с искаженными (кулоновскими) волнами лишь при $E_0 \geq 3,6$ кэВ. При энергиях 1,6 кэВ и выше наблюдается совпадение формы кривых, но заметна разница абсолютных величин (шкала логарифмическая!). При $E_0 \leq 800$ эВ различия между PWIA-расчетами, расчетами по методу искаженных волн и экспериментом становятся существенными. Данные

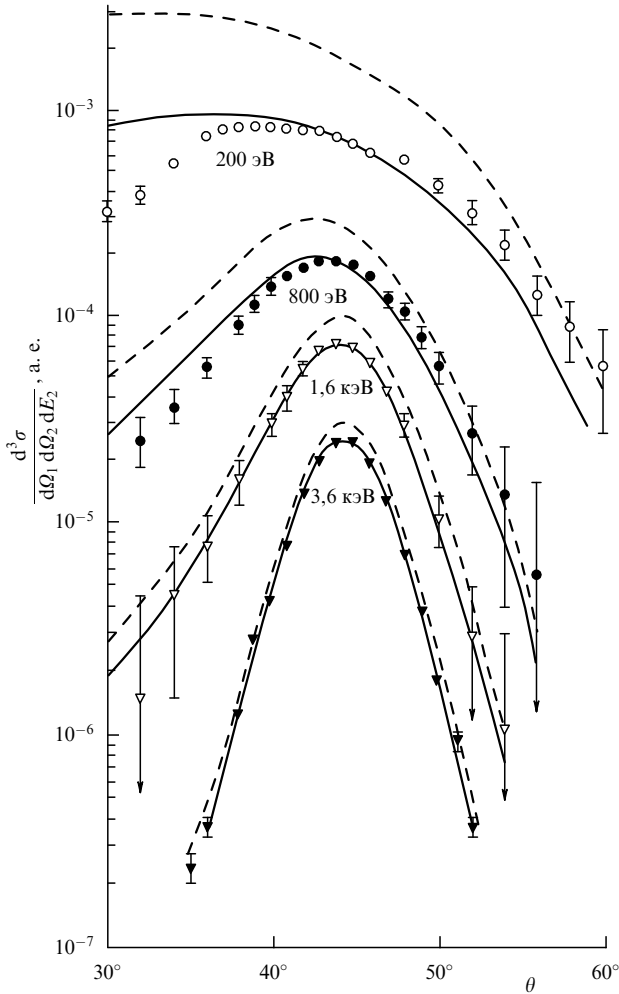


Рис. 5. TDCS как функция угла разлета θ для реакции $\text{He}(e, 2e)\text{He}^+$ при различных начальных энергиях E_0 . Сплошная линия — DWIA; штриховая — PWIA [79].

эксперимента нормированы к расчетам в максимуме дифференциального сечения при $E_0 = 3,6$ кэВ.

Поскольку при сложных расчетах $(e, 2e)$ -процессов с участием молекул и твердых тел используется в основном плосковолновое импульсное приближение, уместно обсудить поправки к нему, возникающие за счет учета иных механизмов взаимодействия с целью установления границ применимости модели квазиупругого удара.

В [81, 94] на основе многоканальной теории рассеяния нескольких частиц получено выражение для матричного элемента одноактного $(e, 2e)$ -столкновения с электроном внешней оболочки, дополняющее (2.3):

$$T_{fi}(\mathbf{p}_0; \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) = Z^{1/2} \int \frac{d\mathbf{p}'_1 d\mathbf{p}'_2 d\mathbf{q}'}{(2\pi)^3 (2\pi)^3 (2\pi)^3} \langle \psi_f^- (\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) | \mathbf{p}'_1, \mathbf{p}'_2 \rangle \times \langle \chi_1^- (\mathbf{p}'_1), \chi_2^- (\mathbf{p}'_2) | \hat{t}_{ee}(E - \varepsilon_f) | \chi_0^+ (\mathbf{p}_0), \mathbf{q}' \rangle F_{fi}(\mathbf{q}'). \quad (3.13)$$

Одночастичные волновые функции $|\chi_i^\pm(\mathbf{p})\rangle$ в (3.13) обозначают расходящуюся или сходящуюся волну, искаженную средним атомным полем. В сложной мишени потенциал этого поля обычно представляют оптическим потенциалом типа прямоугольной ямы, что в свою очередь ведет к представлению искаженной волны в виде плоской волны, направление движения которой совпадает с вектором \mathbf{p} , а волновое число находится по

формуле $p = \sqrt{2(E + \bar{V})}$. Потенциал среднего атомного поля \bar{V} включает в себя как действительную, так и мнимую части. В частном случае большой энергии частицы или слабого поля получаем эйкональные поправки, искажающие фазу экспоненты плоской волны.

Вместе с тем электроны — это заряженные частицы, и теория рассеяния на короткодействующих потенциалах формально к $(e, 2e)$ -рассеянию не применима [95, 96]. В [81, 94] найдена количественная оценка специфических поправок к плосковолновому приближению за счет взаимодействия электронов на периферии атома, которые связаны с членом $\langle \psi_f^- (\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) | \mathbf{p}'_1, \mathbf{p}'_2 \rangle$ в (3.13). Физика их весьма проста: двигаясь от "поверхности атома", которой может быть, например, внешняя ионизируемая оболочка, к детекторам, электроны продолжают притягиваться к иону ($Z = 1$) и отталкиваться друг от друга. В результате этого периферийного процесса траектории электронов искривляются и они попадают в детекторы под большими углами, чем если бы они двигались по прямым линиям. Таким образом, мы наблюдаем смещение экспериментальной кривой дифференциального сечения в сторону больших углов по сравнению с PWIA-расчетами. К аналогичным выводам пришел Гаилитис [97].

Если пренебречь периферийным кулоновским взаимодействием, то

$$\langle \psi_f^- (\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) | \mathbf{p}'_1, \mathbf{p}'_2 \rangle = (2\pi)^6 \delta(\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}'_1) \delta(\mathbf{p}_2 - \mathbf{p}'_2), \quad (3.14)$$

и мы приходим к DWIA-форме (3.13). Идея использовать оптический потенциал для расчета искаженных волн успешно развивалась в 70–80-х годах Мак-Карти, Вайгольдом и др. [98]. Их модель имеет то преимущество, что позволяет упростить формулу (3.10) и убрать интегрирование по \mathbf{q}' , поскольку амплитуда $\langle \mathbf{p}'_1, \mathbf{p}'_2 | \hat{t}_{ee}(E - \varepsilon_f) | \mathbf{p}_0, \mathbf{q}' \rangle$ включает в себя закон сохранения импульса $\delta(\mathbf{p}'_1 + \mathbf{p}'_2 - \mathbf{p}_0 - \mathbf{q}')$. Это обстоятельство снова приводит к факторизации амплитуды на структурный и динамический множители.

С развитием компьютерной техники обсуждаемая аналитическая модель была вытеснена более развитыми моделями искаженных волн и вычислительными алгоритмами, заимствованными из ядерной физики. Однако "оптический" эйконал, обладая ясным физическим смыслом, оказался полезным при качественном объяснении результатов релятивистских $(e, 2e)$ -экспериментов [82] на внутренних оболочках атомов Cu и Ag, о чем говорилось выше. Любопытно отметить, что DWIA-расчеты также ведут к сдвигу кривой дифференциального сечения в сторону больших углов, приближая теорию к эксперименту.

Таким образом, в теории $(e, 2e)$ -ионизации наряду с поправками, которые связаны с искажением плоских волн электронов центральным средним атомным полем и присущи любой теории рассеяния, появляются специфические для кулоновского рассеяния трехчастичные искажения, обусловленные дальнедействующим характером взаимодействия, эффект которых удобно оценить на основе идей квазиклассического приближения квантовой механики [99] (фактически δ -функции в (3.14), отражающие движение конечных электронов по прямым линиям, следует заменить на δ -функции вдоль их классических траекторий). По этой причине такие поправки мы называем трехчастичными квазиклассиче-

скими и отличаем их от эйкональных поправок, связанных лишь с двухчастичной динамикой независимого движения электронов в среднем атомном поле (хотя на самом деле и те, и другие поправки квазиклассические).

Эйкональные фазовые поправки к плоским волнам в функциях $|\chi_i^\pm(\mathbf{p})\rangle$ могут вносить значительно больший асимптотический вклад в дифференциальное сечение, поскольку они пропорциональны $E_0^{-1/2}$ (см., например, [66], гл. С5), тогда как квазиклассические поправки на искривление траекторий пропорциональны E_0^{-1} [81]. В асимптотике больших энергий "выживают" эйкональные поправки, так что метод искаженных волн представляется естественным "аналитическим" продолжением плосковолнового приближения, однако на практике квазиклассические поправки, не имеющие аналогов в обычной теории рассеяния, также играют заметную роль.

Рисунок 6 [81] иллюстрирует отношение экспериментальных и теоретических сечений для He($e, 2e$)He⁺-ионизации в геометрии ЭИС в широком диапазоне начальных энергий, причем в расчетах учитывались только квазиклассические поправки. Как видно из рисунка, отклонение теории от эксперимента даже в случае относительно небольших энергий не превышает 20%. По-видимому, в практических расчетах при средних энергиях следует учитывать и эйкональные, и специфические квазиклассические поправки, однако до настоящего времени такие "синтетические" расчеты не проводились.

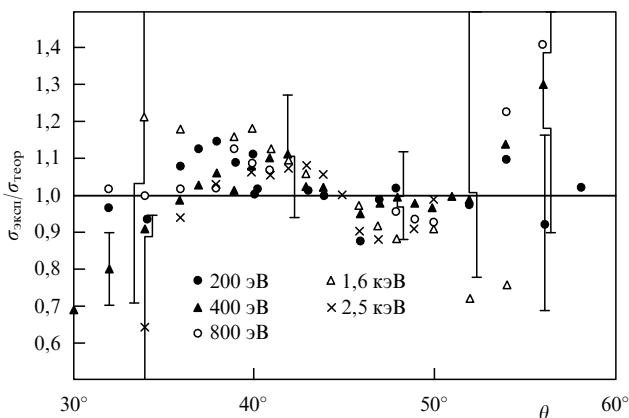


Рис. 6. Отношение экспериментальных сечений к теоретическим, рассчитанным с учетом только квазиклассических поправок, при различных начальных энергиях E_0 [81].

Оценим границы применимости PWIA-модели. Из теоремы вириала следует, что средний потенциал поля $\bar{V} \simeq 2\varepsilon_0$, где ε_0 — энергия ионизуемой оболочки. При этом условие малости эйкональных поправок записывается как

$$\frac{\bar{V}r_0}{p_{a(b)}} \ll 1 \quad \text{или} \quad \frac{2\varepsilon_0 r_0}{\sqrt{E_0}} \ll 1 \quad (3.15)$$

(r_0 — радиус ионизуемой оболочки). Поскольку $\varepsilon_0 r_0^2 \sim 1/2C^2$, где C — некоторая константа порядка единицы, то критерий (3.15) принимает вид

$$C \sqrt{\frac{2\varepsilon_0}{E_0}} \ll 1.$$

Близость расчетов в приближении плоских и искаженных волн наступает для большинства атомов при $E_0 \simeq 3$ кэВ [96].

4. Электронные орбитали в молекулах

В разделе 1 отмечалось, что общее представление о форме и размерах молекул дает, например, упругое рассеяние электронов высоких энергий. Сила ($e, 2e$)-метода в другом: он дает возможность непосредственно "увидеть" в импульсном пространстве отдельную молекулярную орбиталь (МО), ее структуру как линейную комбинацию атомных орбиталей (ЛКАО) и отличить при этом связывающие орбитали от несвязывающих. Он позволяет изучать влияние ее-корреляций, которое может принимать для внутренних валентных орбиталей очень яркий характер, обнаружить деформацию наружных заполненных МО при образовании комплекса, что означает уже шаг в "микроскопическом" исследовании реакционной способности молекул, и т.д.

В разделе 3 мы видели, насколько разными являются ИР для s - и p -электронов в атомах (ИР для d -электронов при малых q пропорционально уже не q^2 , как для p -орбиталей, а q^4 , что тоже хорошо различимо экспериментально). Это приводит, как подчеркивалось в работе [7], к высокой чувствительности ($e, 2e$)-метода к sp -гибридизации у индивидуальных электронных орбиталей связывающего типа (в частности, $3\sigma_g$ -орбитали в молекуле N_2). К примеру, sp -гибридизация, создающая направленные электронные связи C–N в молекуле CH_4 , является важнейшей характеристикой МОЛКАО. Водородная $1s$ -орбиталь отличается от углеродной $2s$ -орбитали шириной ИР, и их вклад можно идентифицировать по форме пика с максимумом при $q = 0$. В работе [100] можно найти детальный анализ вклада слагаемых ЛКАО в измеренное ИР электронов у наружной заполненной орбитали в молекуле ацетона $(CH_3)_2CO$: $2p$ -электронов кислорода, σ -связи C–N у метиловых групп CH_3 и т.д.

Важно отметить, что ($e, 2e$)-метод прекрасно различает связывающие и несвязывающие МО, построенные из одних и тех же атомных компонент [7, 14]. Это возможно благодаря интерференции амплитуд выбивания электрона из орбиталей, принадлежащих разным центрам. Ее роль хорошо раскрывается, когда геометрия молекулы известна (см. раздел 2.2). Например, для гомоядерной молекулы N_2 орбиталь σ_g выражается суммой атомных орбиталей $2s_a + 2s_b$. Интерференция волн от центров a и b при выбивании электрона приводит к множителю $1 + (\sin qR)/qR$ в амплитуде, который примерно равен 2 в случае малых q , при этом ИР качественно сохраняет s -форму атомной орбитали. Аналогичная же орбиталь σ_u выражается разностью атомных орбиталей $2s_a - 2s_b$ и привносит в амплитуду деструктивный интерференционный множитель $1 - (\sin qR)/qR$. В результате возникает ИР p -формы, поскольку указанный множитель обращается в нуль при $q \rightarrow 0$. Поэтому гибридизация атомных s - и p -орбиталей в молекуле азота N_2 видна очень хорошо у связывающих орбиталей типа $3\sigma_g$ и плохо у несвязывающих типа $3\sigma_u$ [7, 14, 101].

Иллюстрацией сказанного служит ИР для $3\sigma_g$ -орбитали молекулы F_2 [101], представленное на рис. 7, где отчетливо идентифицируются как s -, так и p -компоненты

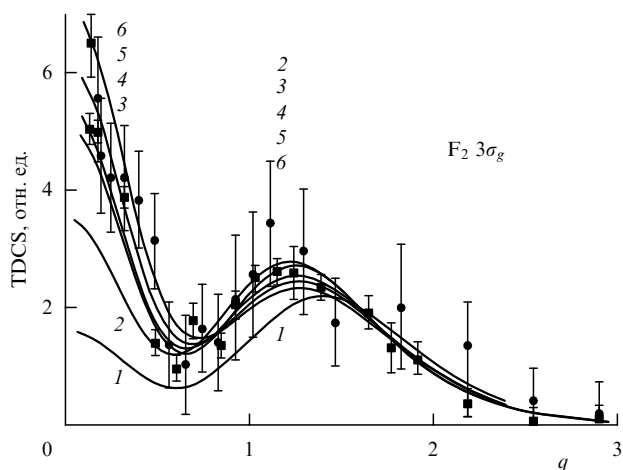


Рис. 7. TDCS для $3\sigma_g$ -орбитали молекулы F_2 . Кривые 1 и 2 соответствуют ХФ-моделям орбитали; кривые 3–5 — моделям ПВК (их конкретизация для наших целей не существенна). $E_0 = 1,5$ кэВ [101].

гибридизованной орбитали. В то же время для количественного описания здесь необходим учет ее-корреляций (мы вернемся к этому позднее).

В качестве более масштабного примера использования обсуждаемых понятий рассмотрим с помощью (e, 2e)-метода решение привлекавшего широкое внимание вопроса о том, какое изменение типа донорно-акцепторных связей у содержащих водород неорганических молекул, таких как H_2O , NH_3 , PH_3 , происходит при последовательном замещении атомов водорода метильными группами CH_3 . На рис. 8 приведены ИР электронов

у высшей заселенной орбитали молекул NH_3 , $NH_2(CH_3)$, $NH(CH_3)_2$, $N(CH_3)_3$ [102]. Видно, что ИР с малым вкладом *s*-орбитали, близкое к *p*-форме и характерное для молекулы NH_3 , быстро вытесняется ИР с большим весом *s*-формы, свойственным группе CH_3 .

Если молекула NH_3 характеризуется частичным смещением электронной плотности от атомов H к центральному атому N, то, как показывают результаты [102], при замене атомов H на метильные группы CH_3 происходит обратное перераспределение плотности от атома N к метильным группам CH_3 . В соответствии с растущим весом *s*-компоненты возрастают углы между связями: от $106,7^\circ$ для молекулы NH_3 до $110,9^\circ$ для молекулы $N(CH_3)_3$ (см. аналогичное сравнение молекул H_2O , H_2S , H_2Se , H_2Te [101]).

Совершенно сходная картина имеется для серии молекул PH_3 , $PH_2(CH_3)$, $PH(CH_3)_2$, $P(CH_3)_3$ [103] и в ряду H_2O , $H(CH_3)O$, $(CH_3)_2O$ [104]. Рассмотренный эффект в целом хорошо описывается приближением Хартри–Фока, которое лежит в основе метода МОЛКАО.

В то же время имеется ряд примеров, когда (e, 2e)-процесс обнаруживает весьма высокую чувствительность к ее-корреляциям в мишени в виде появления сателлитов у основных переходов, интенсивность которых тем самым уменьшается, и через форму ИР, характерных для этих переходов. На рисунке 9 представлен наиболее часто цитируемый пример такого рода — ИР для наружной заполненной $1b_1$ -орбитали молекулы H_2O , где основной компонентом ЛКАО является $2p$ -орбиталь атома O [34, 105] (отклонение теории от эксперимента при малых *q* связано с конечностью разрешающей способности счетчиков по углу). Видно, что именно

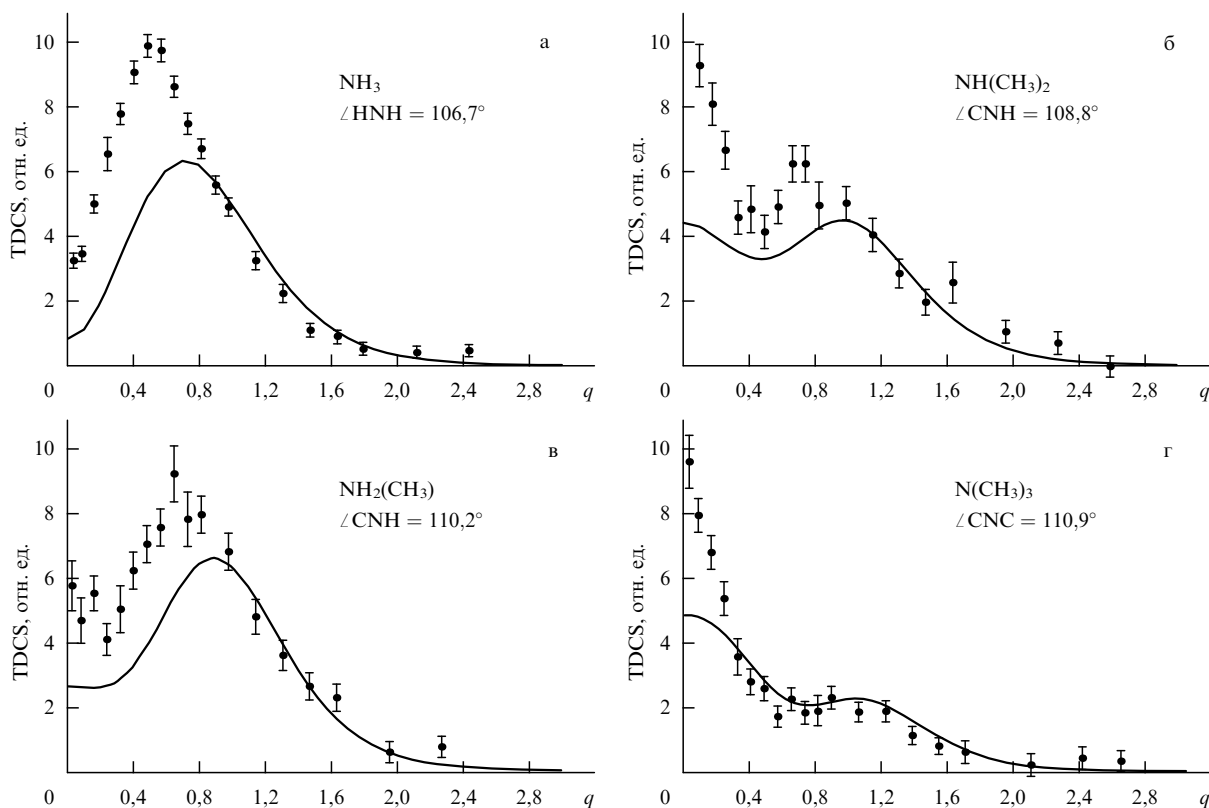


Рис. 8. Сферически-симметричные TDCS для внешних валентных орбиталей молекул NH_3 , $NH_2(CH_3)$, $NH(CH_3)_2$, $N(CH_3)_3$. $E_1 = E_2 = 600$ эВ (подробности расчетов см. в [102]).

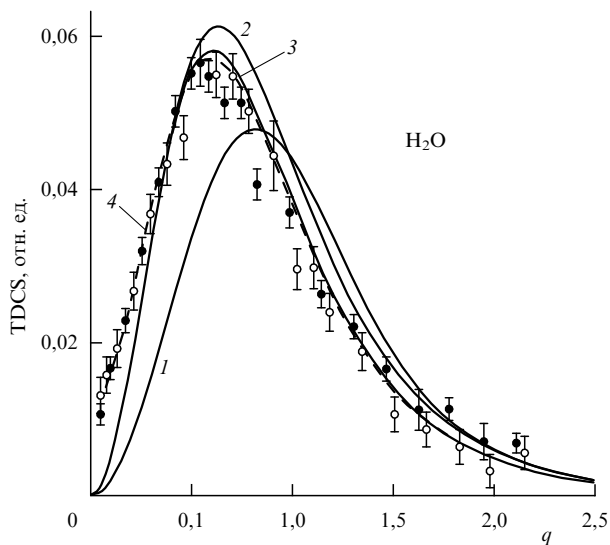


Рис. 9. TDCS для наружной заполненной $1b_1$ -орбитали молекулы H_2O . Кривые 1 и 2 соответствуют ХФ-моделям орбитали; кривые 3 и 4 включают взаимодействие конфигураций (подробности расчетов см. в [34]).

волновые функции как молекулы, так и иона, рассчитанные в приближении взаимодействия конфигурации (ПВК), количественно описывают эксперимент. При этом следует заметить, что для обсуждаемой орбитали ПВК дает значение спектроскопического множителя $S_{00} = 0,86$, т.е. здесь лишь 14 % интенсивности уходит в корреляционные сателлиты (см. ниже о молекуле I_2). Рисунок 9 показывает, что $(e, 2e)$ -метод способен различать достаточно тонкие эффекты, связанные с ее-корреляциями в молекулах.

Отметим, что именно волновая функция ПВК, количественно соответствующая обсуждаемому эксперименту, дает одновременно экспериментальное значение дипольного момента молекулы H_2O и энергию связи димера воды, описывая тем самым правильно силы Ван-дер-Ваальса [34]. Это является характерной деталью современных исследований (аналогичное расширенное описание блока данных см. в работе [32], где представлены ИР для валентных орбиталей в молекуле NO).

Следующий пример относится к широко исследованной серии двухатомных гомоядерных молекул галогенов. Обсуждая рис. 7, мы отмечали, что приближение Хартри–Фока не дает количественного описания ИР для $3\sigma_g$ -орбитали молекулы F_2 (необходимо учесть ее-корреляции в мишени). Результат соответствующих вычислений в ПВК [100], представленный кривыми 3–5 на том же рисунке, дает количественное описание эксперимента.

Хорошее описание (кривая 6 на рис. 7) дает также теория функционала плотности (ТФП) [106], восходящая к известной работе Кона и Шэма [107], где решается одночастичное уравнение Шрёдингера с нелокальным потенциалом, учитывающим ее-корреляции и обменные эффекты. Примеры с молекулой F_2 и другими несложными молекулами показывают, что ТФП, позволяющая значительно упростить численные расчеты (в отличие от многотельной теории ПВК), хорошо отражает корреляционные эффекты и может быть очень полезна при описании сложных молекул. Однако ТФП, как и любой

одночастичный потенциальный подход, не позволяет определять спектроскопический множитель электрона.

Спектрофактор S_{fi} , введенный в (2.8), является важной характеристикой именно многоэлектронной волновой функции молекулы. Прежде всего он показывает разветвленность ее связей с состояниями конечного молекулярного иона, что выражается в распаде основного пика перехода в энергетическом $(e, 2e)$ -спектре на семейство сателлитов, относительная интенсивность которых отражает степень возбуждения разных дырочных состояний (см. рис. 3 или работу [22]). Путем измерения ИР и спектроскопических множителей установлено, что для высших занятых, т.е. наружных, орбиталей молекул галогенов корреляционные эффекты сравнительно слабы [108]. Однако по мере перехода от легких молекул (типа F_2) к тяжелым (типа Bt_2 , I_2) эффект возбуждения корреляционных сателлитов для внутренних валентных орбиталей драматически нарастает, и у молекулы I_2 при выбивании электрона из $10\sigma_g$ - или $10\sigma_u$ -орбитали основной переход (который был бы единственным в приближении Хартри–Фока) ослабляется, передавая свою силу сателлитам настолько, что уже "тонет" среди них, размывается по широкому энергетическому интервалу многочастичных возбуждений. На интенсивность основного перехода влияет и релаксационный эффект, т.е. изменение самосогласованного поля при появлении дырки [109]. Активная роль корреляционных сателлитов, обнаруживаемая через упомянутое уменьшение спектрофактора, открыта и у молекул галогеноводородов [110].

При переходе к сложным молекулам влияние ее-корреляций вызывает более существенное изменение формы ИР электронов для валентных орбиталей по сравнению с тем, что мы видели на рис. 7 и 9. На рисунке 10 приведено ИР для $1e''$ -орбитали [1,1,1]-молекулы пропеллана C_5H_6 [111]. Видно, что модель с учетом ее-корреляций в расчетах (кривая 1), хорошо соответствующая эксперименту, дает сдвиг ИР влево (в сторону

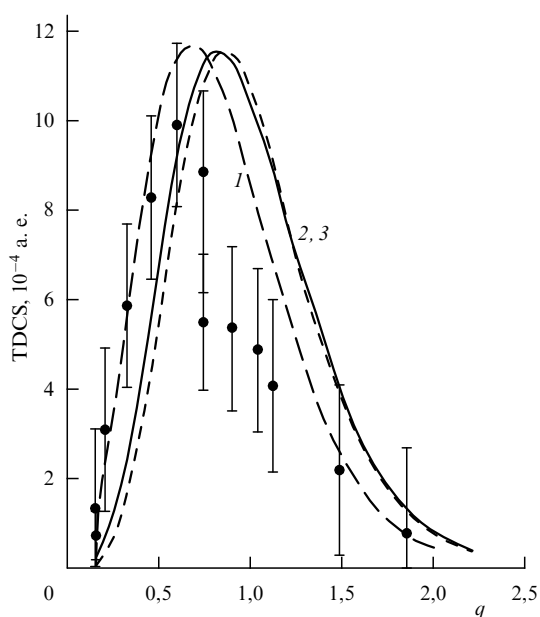


Рис. 10. TDCS для $1e''$ -орбитали [1,1,1]-молекулы пропеллана C_5H_6 . Кривая 1 включает взаимодействие конфигураций; кривые 2 и 3 не включают. $E_0 = 1$ кэВ (подробности расчетов см. в [114]).

меньших импульсов q) по сравнению с разновидностями приближения самосогласованного поля, т.е. из-за ее-отталкивания электронное облако смещается на периферию молекулы в отличие от приближения Хартри–Фока. Эффект усиливается при увеличении размера молекулы и числа валентных электронов в системе.

Возрастающая чувствительность к ее-корреляциям в сочетании с тем фактом, что по мере усложнения молекулы вычисления ПВК становятся более громоздкими, привели, несмотря на указанные выше недостатки, к широкому распространению ТФП при анализе полученных $(e, 2e)$ -методом ИР электронов, занимающих валентные орбитали сложных молекул [112]. Имея в виду более общее рассмотрение этих проблем, отметим, что важнейшим вопросом квантовой механики молекул и квантовой химии является микроскопическая электронная теория реакционной способности молекул (химической реактивности), для развития которой прежде всего нужны данные $(e, 2e)$ -метода о строении наружных орбиталей [106] и (что представляется особенно трудным) об их изменении при сближении двух молекул. Но как раз такие данные уже оказываются в пределах экспериментальных возможностей.

На рисунке 11 приведено ИР [112] для $11f_1$ -орбитали комплекса $(\text{CH}_3)_3\text{N}-\text{BF}_3$. По сравнению с составляющими его молекулами комплекс — это чрезвычайно рыхлая система, позволяющая рассматривать его как модель химически взаимодействующих молекул. Из рисунка 11 видно, что $6a_1$ -орбиталь триметиламина при переходе к комплексу существенно деформируется — меняется характер sp -гибридизации, т.е. вид направленных электронных облаков. Количественный анализ (рис. 11) показывает [112], что происходит определенное смещение электронного облака от азота к бору.

К аналогичному заключению приводит и работа [36], где теоретически с помощью ТФП и экспериментально (более косвенно) обнаружено существенное влияние характера взаимного расположения частей (т.е. конформации) молекулы диметоксиметана $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{CH}_2$ (представляющей биологический интерес) на ИР электронов, занимающих наружные орбитали. Имея перед собой такую яркую демонстрацию пластичности, высокой деформируемости ВЗМО, выражающейся в перераспределении электронов между орбиталями разных атомов, естественно прийти к выводу [112], что наружные МО являются основными носителями химической

реактивности. Это очень перспективный круг исследований.

До сих пор предполагалось, что ион-остаток сохраняет геометрию молекулы-мишени. Изменение геометрии молекулы в результате выбивания электрона [113, 114] может затруднять интерпретацию ИР, но, к счастью, редко играет существенную роль. В работе [113] отмечалось, что если электрон выбивается из орбитали γ с волновой функцией ψ_γ , которая не является симметричной (т.е. инвариантной при преобразованиях группы симметрии молекулы), и характер симметрии равновесной конфигурации конечного иона отличается от типа симметрии исходной молекулы, то ИР уже не обращается в нуль при $q = 0$.

Обозначим равновесные координаты ядер в исходной молекуле и в конечном ионе символами Q_0 и Q'_0 , а некоторое среднее между этими величинами — символом \bar{Q} . Значение \bar{Q} зависит от того, какое вибрационное состояние возбуждено [114]. Симметрия молекулы для конфигурации ядер \bar{Q} в общем случае ниже, чем для конфигурации Q_0 . Для такой ситуации можно записать

$$\psi_\gamma(\mathbf{q}, \bar{Q}) = \alpha\psi_\gamma(\mathbf{q}, Q_0) + \beta\psi_{a_1}(\mathbf{q}, Q_0) + \dots, \quad (4.1)$$

где a_1 обозначает симметричную орбиталь с ИР s -формы; поэтому благодаря второму члену $|\psi_\gamma(\mathbf{q} = 0, \bar{Q})|^2 \neq 0$. Свойство "частичного заполнения нуля" возникает при выбивании электрона из орбиталей, не обладающих полной симметрией, как для невырожденных состояний конечного иона, так и для вырожденных.

Действительно, для вырожденных состояний конечного иона характерно изменение геометрии благодаря эффекту Яна–Теллера [113, 115], который заключается в появлении в $(e, 2e)$ -спектре системы расщепленных по энергии уровней γ_a . Волновая функция каждого из них

$$\psi_{\gamma_a}(\mathbf{q}, \bar{Q}) = \sum_i C_{ia}^\gamma(\bar{Q}) \psi_{\gamma_i}(\mathbf{q}, Q_0) \quad (4.2)$$

отражает смешивание между собой исходных вырожденных состояний $\psi_{\gamma_i}(\mathbf{q}, Q_0)$, связанное с понижением симметрии. Поскольку в выражение для сечения входит усреднение ИР по ориентациям молекулы (см. раздел 2), мы в итоге имеем дело с величинами

$$\int d\Omega_q |\psi_{\gamma_a}(\mathbf{q}, \bar{Q})|^2 = \sum_i |C_{ia}^\gamma(\bar{Q})|^2 \int d\Omega_q |\psi_{\gamma_i}(\mathbf{q}, Q_0)|^2. \quad (4.3)$$

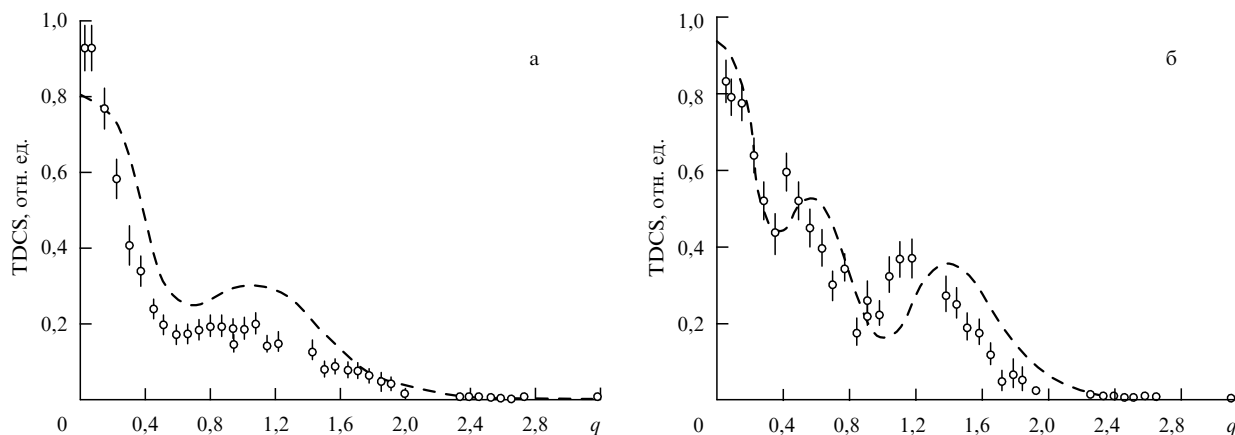


Рис. 11. TDCS для (а) $6a_1$ — орбитали молекулы $\text{N}(\text{CH}_3)_3$; (б) $11f_1$ — орбитали комплекса $(\text{CH}_3)_3\text{N}-\text{BF}_3$ [112].

Второй интеграл в (4.3) на самом деле не зависит от индекса вырождения i аналогично тому, как формфактор атома не зависит в общем случае от полного магнитного квантового числа. Раз так, то в силу ортонормированности системы функций $\psi_{\gamma i}$ справедливо равенство $\sum_i |C_{ia}^{\gamma}(\mathcal{Q})|^2 = 1$, т.е. первый интеграл не зависит от индекса a . Это означает, что ИР для каждой орбитали γ_a одно и то же.

Таким образом, и вибрационное уширение дырочного уровня, и уширение, связанное с эффектом Яна–Теллера, проявляются в интересном свойстве $|\psi_{\gamma}(\mathbf{q} = 0, \bar{\mathcal{Q}})|^2 \neq 0$, несмотря на то что электрон выбивается из вырожденной орбитали [113, 114]. Чем больше различие между конфигурациями \mathcal{Q}_0 и \mathcal{Q}'_0 , тем заметнее отличие ИР от нуля при $q = 0$. Пример, иллюстрирующий актуальность обсуждаемого вопроса, представлен на рис. 12. Здесь приведено ИР [113] для наружной вырожденной $3e'$ -орбитали молекулы циклопропана C_3H_6 , обладающей симметрией D_{3h} . Вследствие эффекта Яна–Теллера симметрия иона понижается до C_{2v} , и основное состояние иона расщепляется на две разделенные по энергии компоненты, причем эксперимент позволяет их разрешить. Видно, что, во-первых, понижение симметрии $D_{3h} \rightarrow C_{2v}$ приводит к очень заметному заполнению нуля ИР (т.е. $\beta \neq 0$ в формуле (4.1)) и, во-вторых, ИР для обеих компонент одинаковы.

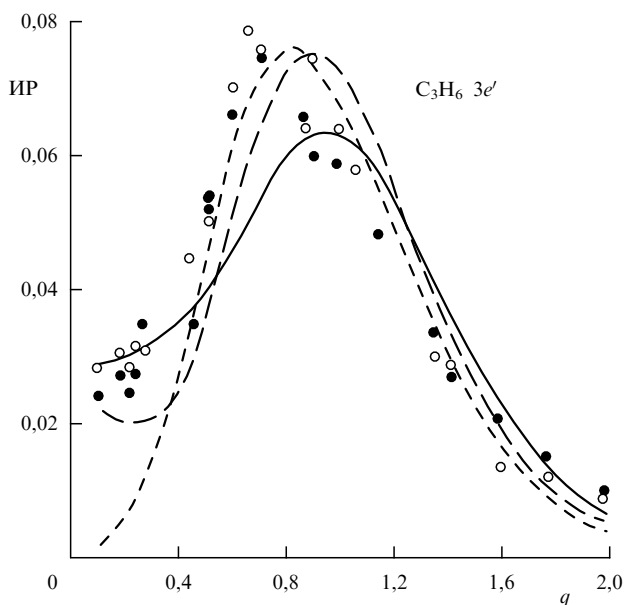


Рис. 12. ИР для $3e'$ -орбитали молекулы циклопропана C_3H_6 . Светлые кружки — экспериментальные результаты для первой, менее связанной компоненты Яна–Теллера; темные — для второй компоненты (подробности расчетов см. в [113]).

5. Электронные орбитали в кристаллическом и аморфном твердом теле

Электронная импульсная спектроскопия твердотельных мишеней существенно отличается от ЭИС атомов и молекул методикой постановки эксперимента. Различают два типа $(e, 2e)$ -экспериментов: "на прострел" сквозь самоподдерживающуюся пленку толщиной порядка 100 А и "на отражение" от поверхности образца. Поскольку большинство опытов с твердотельными

мишенями проведено в методике "на прострел", именно о них и пойдет речь в этом разделе.

Исследование $(e, 2e)$ -процесса в твердом теле характеризуется преодолением, шаг за шагом, больших методических трудностей. Именно, чтобы свести к разумному уровню многократное рассеяние электронов в образце, нужны большие энергии электронов (порядка 20 кэВ и более). Но сечение свободного e -рассеяния с передачей выбиваемому электрону достаточно большой энергии (несколько кэВ) мало. Ниже представлены некоторые результаты исследований, проведенные группой МакКарти и Вайгольда (Австралия) с энергией начальных электронов $E_0 = 20$ кэВ и энергиями конечных электронов $E_1 = 18,8$ кэВ и $E_2 = 1,2$ кэВ. При такой несимметричной кинематике сечение еще не очень мало, но за это в связи с небольшим значением E_2 приходится платить тем, что реально исследуется лишь слой толщиной примерно 30 А у задней поверхности пленки. Здесь мы соприкасаемся со второй трудностью — существенной при определенных обстоятельствах ролью (даже для очень тонких пленок) многократного рассеяния электронов как упругого, так и неупругого с рождением плазмонов. К счастью, многократное рассеяние электронов с энергией 1 кэВ и выше хорошо моделируется методом Монте-Карло [116], и такой фон учитывается при анализе эксперимента. Для того чтобы практически исключить эффекты перерассеяния, Вайгольдом с сотрудниками создается экспериментальный комплекс с энергиями $E_0 = 50$ кэВ, $E_1 = E_2 = 25$ кэВ [19] при сохранении достигнутых к настоящему времени разрешений по энергии $\Delta E \leq 1$ эВ и импульсу $\Delta q \approx 0,1$ а. е.

Первый результат, который мы рассмотрим, — это поликристалл Al и его валентная зона, т.е. базисный пример того, как "выглядит" электронный ферми-газ в металле при исследовании $(e, 2e)$ -методом. На рисунке 13 приведены ИР (т.е. спектральные плотности при различных энергиях связи ε выбиваемого электрона в зоне проводимости [25, 26, 44, 118]) в сравнении с теоретическим результатом [117], в котором использовалось хорошо известное приближение МТ-потенциала (muffin-tin) (см., например, [119]). Это приближение соответствует выбору волновой функции электрона в зоне проводимости в виде плоской волны, что означает буквальное соответствие импульса электрона проводимости \mathbf{q} квазиимпульсу \mathbf{k} . Кроме того, в расчетах произведена свертка формфактора с гауссоидой, моделирующей конечное экспериментальное разрешение по энергии. Из рисунка видно, что единичный пик, характерный для каждого значения ε при изменении квазиимпульса k , не обнаруживает какой-либо ощутимой "внутренней" ширины, т.е. подтверждается параболический закон дисперсии $\varepsilon(\mathbf{k}) = \varepsilon_0 - k^2/2m^*$, где $m^* = m_e = 1$. При этом вблизи поверхности Ферми ($\varepsilon = 4$ эВ) роль многократного перерассеяния незначительна.

Итак, рассмотренный пример (рис. 13) соответствует хорошо известной физике ферми-газа и вполне демонстрирует методическую добротность $(e, 2e)$ -метода. Но этим дело не ограничивается: из приведенного выше рисунка следует, что увеличение энергии связи выбиваемого электрона, приближение к дну зоны ($\varepsilon = 16$ эВ) приводит к существенному нарастанию негативных процессов перерассеяния. Это затрудняет в настоящее время исследование ряда интересных эффектов (плазмаронного сателлита зоны проводимости, эффекта Мохана–

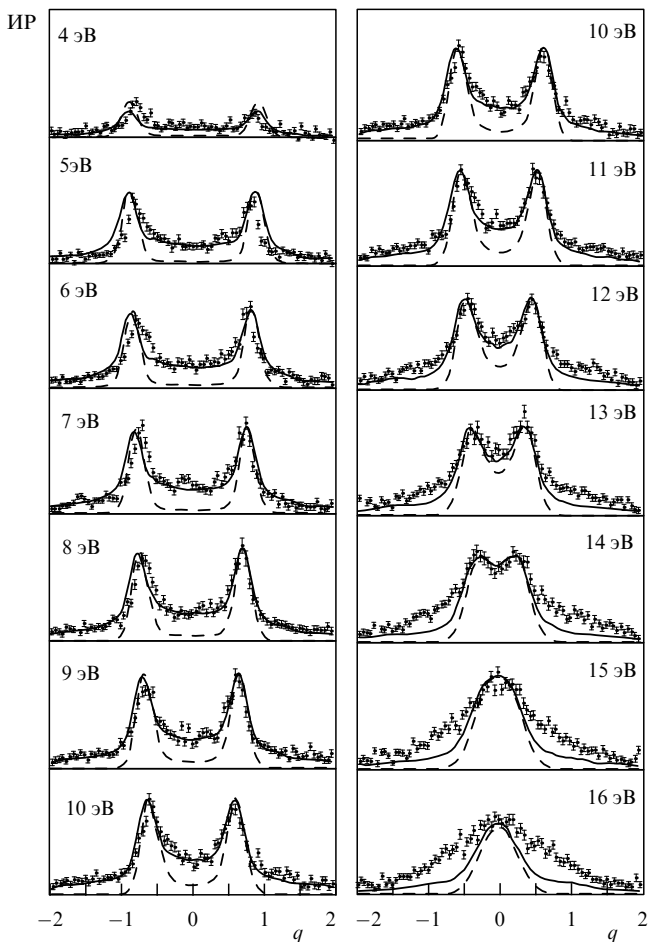


Рис. 13. Серия ИР для поликристаллического Al при различных энергиях связи ε в пределах валентной зоны. Сплошная линия рассчитана с учетом многократного рассеяния для МТ-потенциала по методу Монте-Карло, штриховая — расчеты без учета перерассеяний [117].

Нозьера, обсуждаемых в разделе 2.3), характерных для состояний ниже дна зоны проводимости. Новый экспериментальный комплекс, создаваемый в Австралии, по своим возможностям как раз позволит проводить исследование подобных эффектов.

Второй, более сложный по физическому содержанию пример связан с исследованием валентной зоны монокристалла графита. Как известно, графит обладает чешуйчатой структурой; при этом в плоскости (x, y) возникает σ -зона, характеризующая конфигурацией sp^2 в атоме углерода. Соответствующая гибридизация s - и p -орбиталей приводит к гексагональным плоским ячейкам у графита. В связи с этим для σ -зоны характерна анизотропия дисперсионной кривой. Это хорошо видно из рис. 14, где представлен $(\varepsilon, 2\varepsilon)$ -эксперимент [40]: в направлениях $ГК$ и $ГМ$ она имеет разный вид. В теоретических расчетах [40] учтено экспериментальное разрешение ΔE и Δq , но не учтено перерассеяние. Анизотропия (т.е. чувствительность к характерным особенностям решетки) имеет место только в верхней части дисперсионной кривой. В направлении $ГМ$ эта кривая охватывает зоны σ_1 и σ_2 с границей между ними при $q = 0,8$ а. е. и щелью около $0,5$ эВ (которая не видна в $(\varepsilon, 2\varepsilon)$ -эксперименте), а в направлении $ГК$ дисперсионная кривая выходит из зоны σ_1 в зону σ_3 .

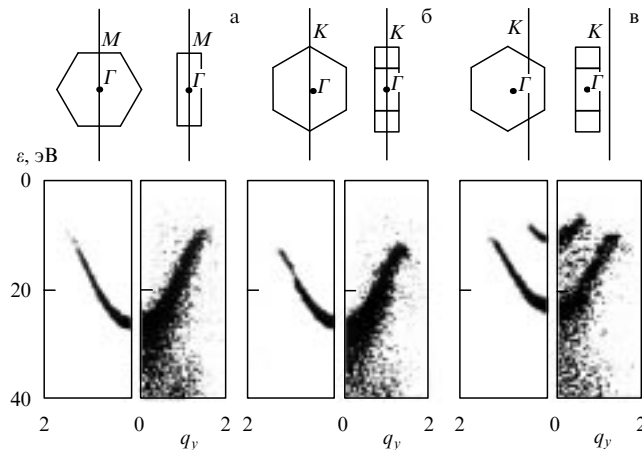


Рис. 14. ИР как функция энергии связи и импульса q_y (наибольшая интенсивность отражает закон дисперсии) для трех различных геометрий измерения (см. текст). На левых половинках картинок представлены расчеты в МТ-приближении с учетом разрешения $\Delta E = 2$ эВ и $\Delta q = 0,1$ а. е. [40].

Пример монокристалла графита хорошо иллюстрирует важное качество $(\varepsilon, 2\varepsilon)$ -метода — возможность выбирать реальный импульс q электрона в кристалле в любом заданном направлении (это делается непосредственно выбором углов счетчиков Ω_1 и Ω_2 и энергий E_1 и E_2 [19]), т.е. двигаться по зоне, меняя q строго контролируемым образом.

В направлении z , где расстояние между атомами больше, чем в плоскости (x, y) , формируется π -зона с меньшими энергиями связи электронов. В отличие от σ -зоны у π -зоны минимум энергии находится при достаточно большом значении импульса q_z . Разница между σ -зоной и π -зоной имеет следующее объяснение [120] (мы приводим его здесь, поскольку оно теснейшим образом связано с характером ИР электронов в зоне).

Связывающая σ -орбиталь в кристалле состоит преимущественно из симметричных сумм $2s$ -атомных орбиталей (аналогично σ_g -орбитали у двухатомных молекул; см. раздел 4). Энергетически наиболее выгодным в σ -зоне оказывается состояние валентных электронов с максимумом плотности заряда между ядрами во всех ячейках кристалла. Волновая функция такого состояния имеет большую постоянную компоненту в координатном представлении.

С точки зрения фурье-преобразования к импульсному представлению это означает, что электроны у дна зоны имеют практически нулевой импульс, иначе говоря, формфактор $|F_\sigma(q)|^2$ достигает максимума при $q = 0$ (у дна зоны). В свою очередь $2p$ -электроны, которые тоже участвуют в формировании σ -зоны, вклада в максимум ИР в нуле не дают (по аналогии со связывающими орбиталями в двухатомных молекулах).

Для π -зоны со слабо перекрывающимися $2p$ -орбиталями атомов цепочки (взаимодействие атомов типа взаимодействия Ван-дер-Ваальса) характерна периодичность плотности, описываемая расстоянием a_z между атомами по оси z , т.е. дно зоны соответствует импульсу $q_{0z} = \pi/a_z$. Вероятность $|F_\pi(q_{0z})|^2$ найти такой импульс велика и близка к максимуму этой функции. В базовой плоскости (x, y) мы имеем $q_z = 0$, и поэтому π -зона на рис. 14 не видна.

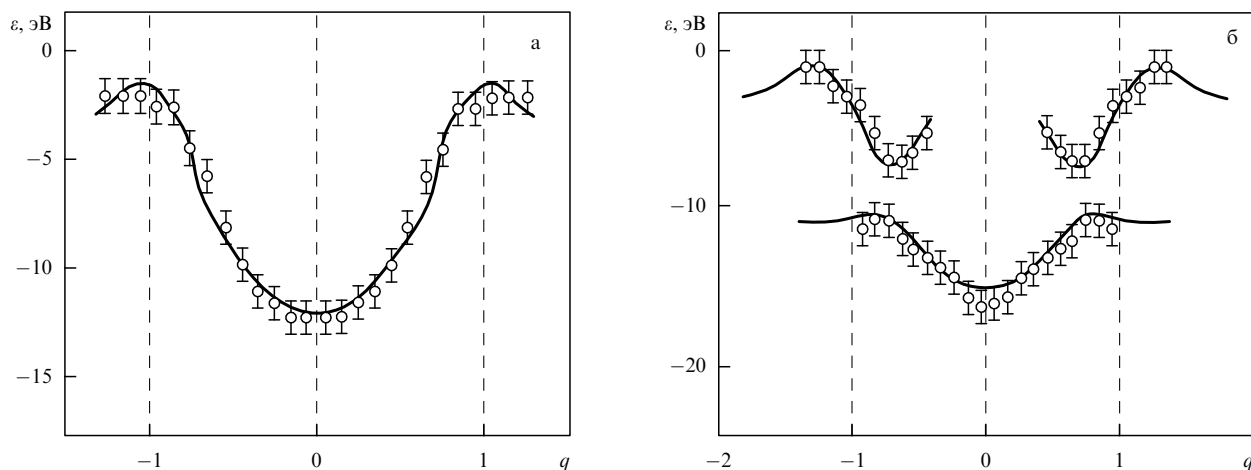


Рис. 15. ИР наибольшей интенсивности, отражающие закон дисперсии $\epsilon(\mathbf{q})$ для аморфного кремния (а) и карбида кремния (б) [120].

Продолжая общую дискуссию, связанную со свойствами углерода, отметим, что, хотя $(e, 2e)$ -эксперименты на кристаллах алмаза не проводились, есть почти эквивалентный эксперимент на поликристалле кремния со структурой того же типа [43]. Тетраэдральная симметрия алмаза характеризуется sp^3 -гибридизацией, которой соответствует σ -зона. Ярким признаком такой симметрии является отсутствие π -зоны, что и наблюдается в эксперименте [43], представленном на рис. 15а. В то же время из-за различия связей C–C, Si–Si и Si–C кристалл SiC имеет симметрию цинковой обманки, что наряду с σ -зоной допускает и π -зону, которая хорошо видна в $(e, 2e)$ -эксперименте на поликристалле SiC (рис. 15б) [3]. Кстати, рис. 15б в значительной степени иллюстрирует сказанное в предыдущем абзаце.

В рассмотренных примерах $(e, 2e)$ -метод не привел к открытию неизвестных ранее свойств многоэлектронных систем в твердом теле, но наряду с методом ФЭС впервые показал наиболее прямым образом в экспериментах на монокристаллах дисперсионные кривые разных типов в валентной зоне и тем самым прекрасно продемонстрировал свою состоятельность в физике твердого тела. Аналогичные дисперсионные кривые $(e, 2e)$ -метод позволяет получить и для аморфных тел, где он дает уже совершенно новую, недоступную для метода ФЭС информацию.

Эффективность ФЭС при исследовании монокристаллов связана с тем, что большая компонента импульса q_z (см. раздел 1) в значительной степени может быть скомпенсирована смещением всех импульсов на один из импульсов обратной решетки \mathbf{V} . Поэтому можно исследовать, например, дисперсионный закон в области малых квазиимпульсов $\mathbf{q}' = \mathbf{q} - \mathbf{V}$. В случае аморфных и других неупорядоченных структур метод ФЭС, сохраняя свою силу в исследовании зависимости плотности состояний от энергии ϵ , теряет эффективность в исследовании ИР, поскольку в этом случае уже нельзя сместить зону Бриллюэна на известный импульс \mathbf{V} обратной решетки [121].

Важнейшим примером этого служит исследование $(e, 2e)$ -методом электронной структуры аморфного углерода [39], где как раз демонстрируется, какие фундаментальные вопросы перед теорией аморфного твердого тела ставят результаты эксперимента. Другого при-

мера, связанного с аморфным германием [24], мы кратко коснемся ниже.

На рисунке 16 дано сравнение ИР электронов для σ -зоны поликристалла графита и аморфного углерода (аС) [39] при различных энергиях связи электрона ϵ . В аС отсутствует дальний порядок, но сохраняется ближний. Максимумы ИР, которые имеют для монокристалла характер пиков в виде δ -функции (при заданной энергии связи электрона ϵ), при наличии только ближнего порядка существенно расплываются, но, как видно из рисунка, не исчезают. Эта степень уширения является содержательной, но до сих пор не используемой мерой соотношения порядок–хаос (конкуренция графитоподобных и алмазоподобных форм и т.д. [43]). Поразительно то, что ИР электронов в валентной зоне аС практически не зависит от энергии связи ϵ в широких пределах (от 8 до 20 эВ).

Не менее яркая демонстрация "познавательной силы" $(e, 2e)$ -метода связана с упомянувшейся выше возможностью получить ИР непосредственно для функций Блоха, которые фигурируют в методе сильной связи [119] (см. также раздел 2.3). Для этого нужно просуммировать ИР для разных энергий связи электрона, т.е. проинтегрировать спектральную плотность по энергии ϵ электрона в соответствующей зоне Бриллюэна. Такой шаг был сделан в работе [120] для ионного поликристалла Al_2O_3 , имеющего довольно сложную структуру, на основе данных $(e, 2e)$ -эксперимента [121]. В молекулярной ячейке Al_2O_3 каждый из двух атомов алюминия теряет три электрона из наружных $3s^2$ - и $3p^1$ -орбиталей и становится катионом Al^{3+} . В противоположность этому каждый из трех атомов кислорода приобретает два электрона и становится анионом O^{2-} . Это происходит так, что и катион Al^{3+} , и анион O^{2-} имеют одну и ту же электронную конфигурацию $1s^2 2s^2 2p^6$, т.е. замкнутую оболочку неона. В итоге наружные орбитали в молекулярной ячейке Al_2O_3 заняты в основном $2s$ - и $2p$ -электронами атома кислорода, поскольку атом алюминия имеет существенно больший заряд ядра и поэтому $2s$ - и $2p$ -орбитали связаны в нем гораздо сильнее, чем в атоме кислорода.

Таким образом, в верхней валентной зоне поликристалла окиси алюминия доминируют $2p$ -орбитали атома кислорода со специфическим ИР, максимум которого

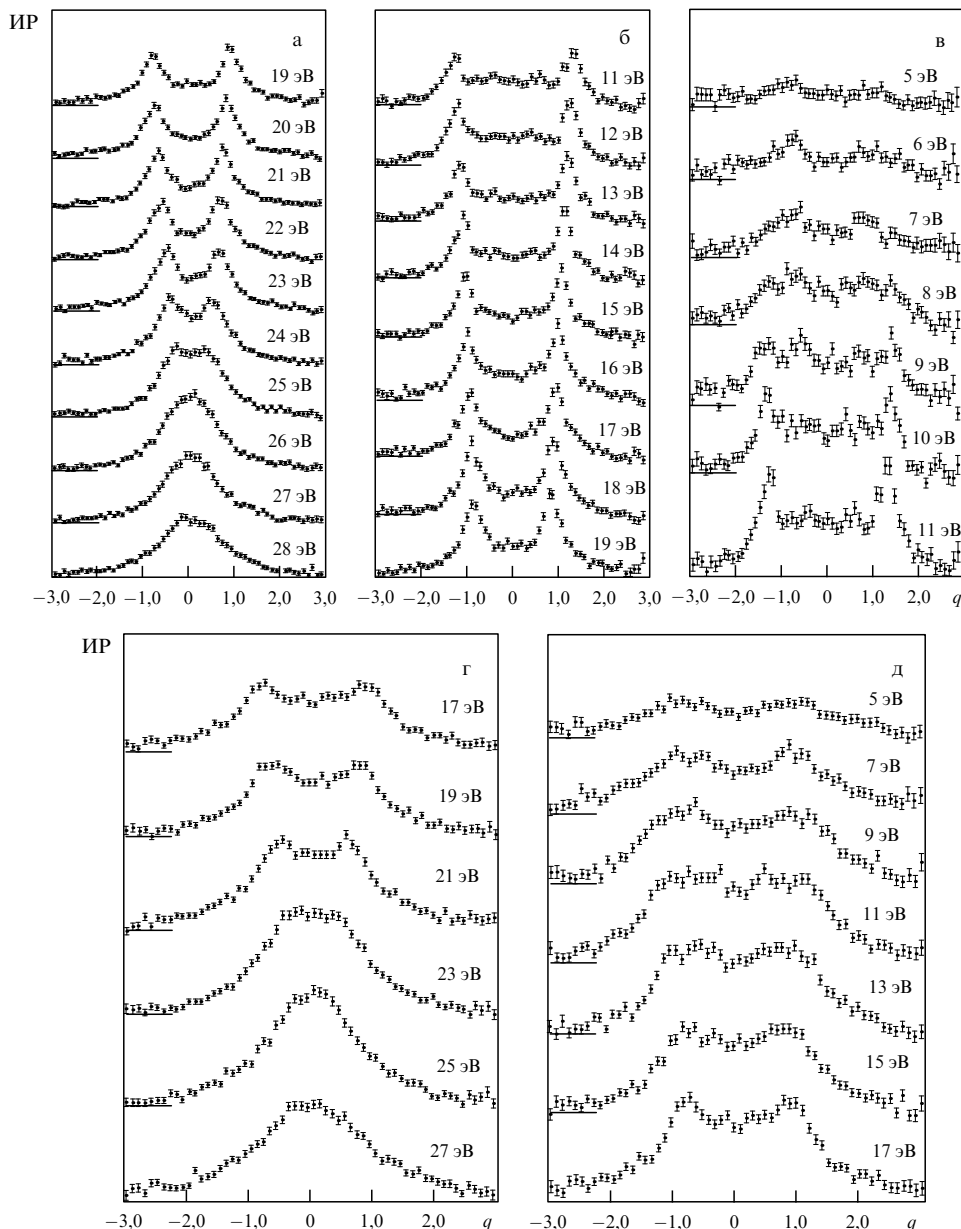


Рис. 16. ИР при различных энергиях связи внутри валентной зоны для поликристалла графита (а–в) и аморфного углерода (г, д) [39].

приходится на существенно отличный от нуля импульс (см. выше об атомах и о монокристалле графита). В нижней же валентной зоне доминируют $2s$ -орбитали кислорода, для которых ИР имеет максимум в нуле. Реально, конечно, нужно иметь в виду не просто доминирующие кислородные $2s$ - и $2p$ -орбитали, а их линейные комбинации с $3s$ - и $3p$ -орбиталями атома алюминия. Мы назовем их для краткости орбиталями $2s$ - и $2p$ -типа. Кривая дисперсии в верхней зоне аналогична таковой для π -зоны кристалла графита, а в нижней — для σ -зоны графита [121]. Обращаясь непосредственно к работе [120], приведем на рис. 17 полученные в ней впервые (отмеченным выше способом) ИР для орбиталей $2s$ - и $2p$ -типа, характеризующих валентные зоны поликристалла Al_2O_3 . В частности, у орбитали $2p$ -типа виден небольшой вклад s -компоненты, что указывает на такую важную деталь, как отклонение от чисто ионного типа структуры кристалла. Можно

надеяться, что подобные измерения будут вскоре проведены и в отношении других поликристаллов сложной структуры.

Наконец, в качестве еще одного примера нетривиальных возможностей ($e, 2e$)-метода отметим тщательное исследование адсорбции водорода аморфным германием (аGe) [43], где, как и в обсуждавшихся выше работах, учтено перерасcеяние электронов. В итоге впервые показано, что если сравнивать спектральные плотности $\rho(q, \varepsilon)$ валентных зон аGe и адсорбированного водорода германия (H–аGe), то можно обнаружить как области, где значения $\rho(q, \varepsilon)$ выше у аGe, так и области, где значения $\rho(q, \varepsilon)$ выше у H–аGe. Такие нюансы могут помочь понять, как адсорбированный на поверхности водород влияет на характер поверхностных дефектов [43].

В заключение этого раздела сформулируем некоторые доступные для постановки эксперимента задачи,

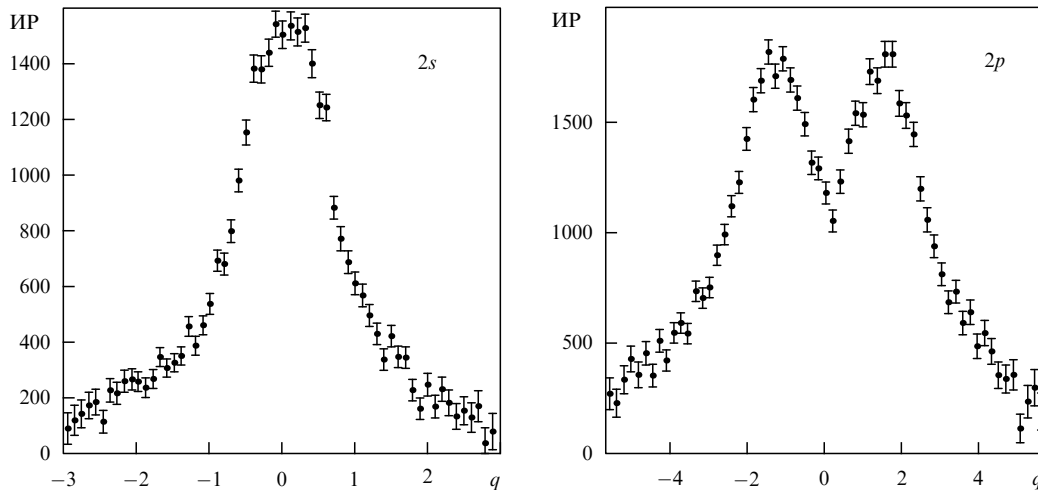


Рис. 17. ИР для орбиталей $2s$ - и $2p$ - типа поликристалла Al_2O_3 [120].

которые отражают наш опыт исследований и кажутся нам интересными.

1. Для переходных металлов в зоне проводимости характерна гибридизация орбиталей почти свободных s -электронов и локализованных d -электронов. Поэтому, например, в монокристалле меди ожидается картина ИР электронов [24], отличная от приведенной выше в простейшем примере зоны проводимости алюминия, демонстрирующем свойства ферми-газа. Конкретно, s -электронам соответствует симметрия A_1 (одномерное представление малой группы квазиимпульса \mathbf{k}), и гибридизация должна непосредственно проявляться в том, как выглядят ИР электронов вдоль направления $[111]$ в зонах $\Gamma_1 A_1 L_1$ и $\Gamma'_{25} A_1 L'_2$ [27] (рис. 18). Левее точки пересечения кривых ($k/k_L \simeq 0,7$) ИР для зоны $\Gamma_1 A_1 L_1$ имеет доминирующую s -компоненту, а правее — d -компоненту. Для зоны же $\Gamma'_{25} A_1 L'_2$ должна наблюдаться обратная картина: для d -электронов кривая ИР при малых k стремится к нулю, как k^4 , а для s -электронов выходит на константу, как у ферми-газа. Аналогичные взаимосвязанные особенности должны обнаруживать зоны $\Gamma_1 A_1 X_1$ и $\Gamma_{12} A_1 X'_4$ вдоль направления $[100]$.

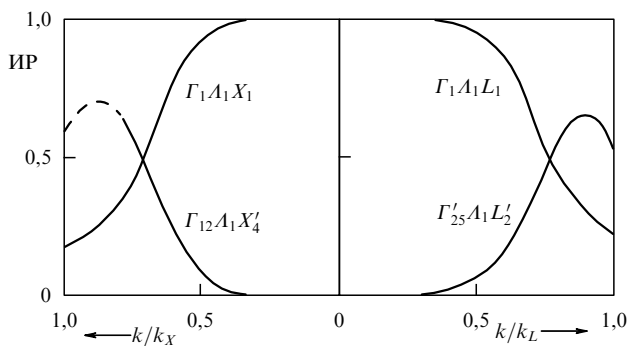


Рис. 18. ИР для монокристалла меди: (а) вдоль направления $[100]$; (б) вдоль направления $[111]$. Индексы X и L обозначают границы зоны Бриллюэна [27].

Гибридизация отсутствует в случае зон, соответствующих двумерным представлениям упомянутой

группы (представлению A_3). Таких "чисто d -электронных" зон имеется две (s -орбитали не дают вклада, поскольку остаются инвариантными при преобразованиях группы симметрии кристалла, т.е. соответствуют одномерному симметричному представлению). Но, например, вдоль оси $[111]$ ИР электронов в этих зонах обращаются в нуль, и для их исследования нужно использовать другие направления, где симметрия ниже [24].

Монокристаллы переходных металлов — это богатый мир, еще ждущий своего экспериментального изучения ($e, 2e$)-методом. Достигнутого разрешения по энергии и импульсам здесь, в принципе, достаточно.

Конечно, подобные ЭИС-исследования целесообразно вести в сочетании с ФЭС [3]. Дело в том, что электрон с энергией около 50 эВ, эмиттируемый в (γ, e)-реакции, претерпевает, как неоднократно подчеркивалось, сильнейшее взаимодействие с поверхностным слоем образца, из которого он вылетает. Имея в виду такое достоинство ФЭС, как высокое разрешение по энергии, интересно изучить влияние поверхностного слоя на примере ИР разнообразной формы для монокристаллов графита, кремния, переходных металлов и т.д., полученных как методом ЭИС, так и методом ФЭС.

Перспективно также исследование валентных электронных орбиталей у окислов переходных металлов (см. выше пример Al_2O_3), что может быть этапом к анализу ($e, 2e$)-методом электронной структуры материалов, обнаруживающих высокотемпературную сверхпроводимость, где актуальна связь $\text{Cu}-\text{O}$.

2. Выше упоминалась задача об исследовании плазмаронного сателлита зоны проводимости в металлах, на существование которого имеется пока лишь предварительный намек в ($e, 2e$)-экспериментах [38, 44]. Достигнутого разрешения по энергии $\Delta E \simeq 0,5-1$ эВ для этого достаточно [19], но энергия каждого из конечных электронов должна превышать 10–15 кэВ, чтобы избежать значительного перераспределения, сопутствующего процессу выбивания сильно связанных электронов.

К сожалению, пока метод ФЭС используется для исследования взаимодействия электронов в твердом теле с другими коллективными возбуждениями кристаллической решетки — фононами, приводящего к уширению (расщеплению) дырочных уровней [3], поскольку для

такого исследования требуется более высокое разрешение по энергии ($\Delta E \sim 10^{-2}$ эВ). В центре внимания здесь, естественно, находится физика сверхпроводимости [122].

3. Выше сформулирована задача о коллективном отклике электронов проводимости в металле на "внезапное" появление глубокой дырки при выбивании электрона из атомной внутренней оболочки. Для ее решения требования к величине ΔE и значениям конечных энергий E_1 и E_2 , очевидно, несколько более высокие, чем в случае исследования плазмарона. В этой связи особенно актуален создаваемый в Австралии комплекс с энергией пучка $E_0 = 50$ кэВ и симметричной кинематикой [19].

4. В разделах 3 и 4 отмечалось, что кулоновские е-корреляции в атомах и молекулах четко обнаруживаются в (e, 2e)-реакции в виде вполне измеримого перехода к сателлитным состояниям иона с возбужденными электронными конфигурациями. В твердом теле аналогом этому явилось бы, например, конечное сателлитное состояние с двумя дырками в зоне проводимости и одним возбужденным электроном в вышележащей незаполненной зоне. Таких экспериментов пока нет.

6. (e, 3e)-ионизация и спектроскопия электрон-электронных корреляций

6.1. Выбор кинематики

В разделе 3 излагались результативные подходы к исследованию е-корреляций с помощью (e, 2e)- и (e, 2e)*-реакций как в многоэлектронных системах, где они реализуются посредством смешивания ХФ-конфигураций, так и при малом числе электронов, где корреляторы можно включать в пробные волновые функции в явном виде (функции Хиллерааса). Естественным продолжением этой цепочки реакций для углубленного понимания структуры мишени являются двойная ионизация мишени электронным ударом или (e, 3e)-процесс, когда измеряются энергии и направления импульсов всех трех конечных электронов, и так называемая (e, 3-1e)-реакция, когда не измеряются углы одного из электронов, но измеряется его энергия.

Первые теоретические работы по (e, 3e)-ионизации выполнены нашим коллективом около 20 лет тому назад [26, 49]. С постановкой первых (e, 3e)- и (e, 3-1e)-экспериментов группой Ламам-Беннани во Франции [52, 123] и группой Коплана в США [124] появилась реальная возможность говорить о прямой е-корреляции. При этом возник вопрос: какая кинематика эксперимента подходит для этих целей?

(e, 3e)-эксперименты "на совпадение" заключаются в измерении направлений разлета и энергий всех участвующих в реакции электронов. Импульсы двух из трех конечных электронов, например \mathbf{p}_2 и \mathbf{p}_3 , могут лежать как в плоскости, образованной векторами \mathbf{p}_0 и \mathbf{p}_1 , так и вне ее, а их значения могут сильно варьироваться в пределах законов сохранения. Это создает большой диапазон возможностей для теоретических исследований и предсказаний. Даже в простейшем случае атома гелия в качестве мишени теория таких процессов — это теория рассеяния трех заряженных частиц в центральном кулоновском поле ядра. Математически это чрезвычайно сложная проблема (см. работы [95, 96] и ссылки в них), практически недоступная для прикладных вычислений в ее полной формулировке.

Одним из упрощающих факторов является случай, когда энергия падающего электрона велика по сравнению с энергией перехода (скажем, 5–10 кэВ для того же атома гелия). Если с ней сравнима энергия одного из конечных электронов, например e_1 , то такая кинематика эксперимента (называемая в современной литературе диполярной) позволяет представить быстрые электроны плоскими волнами. Это приближение реализуется при небольших переданных импульсах Q , так что диполярный (e, 3e)-процесс близок по физике механизмов столкновений к двойному фотоэффекту.

В экспериментах Ламам-Беннани уверенный подсчет тройных совпадений достигается при небольших энергиях E_2 и E_3 испущенных электронов (10–25 эВ). Такие энергии, очевидно, не пригодны для надежных теоретических способов исследования мишени методом двойной ионизации, поскольку функция их конечного состояния $|\psi_f^-(\mathbf{p}_2, \mathbf{p}_3)\rangle$ очень сложна для расчетов и оценок даже в случае атома гелия.

Большинство упрощений в теории рассеяния связано с увеличением энергии рассеивающихся частиц. Поэтому в чисто теоретическом ракурсе возникает желание увеличить переданную энергию при сохранении малости переданного импульса, чтобы оба испущенных электрона имели достаточно большие энергии (скажем, 100–200 эВ) и функцию $|\psi_f^-(\mathbf{p}_2, \mathbf{p}_3)\rangle$ можно было представить в виде произведения плоских, кулоновских или искаженных волн, что значительно упростило бы расчеты. Однако такое допущение в целом не приводит к возможности спектроскопии корреляций именно в мишени.

Действительно, в общем виде несимметризованную волновую функцию двух "свободных" взаимодействующих электронов в поле иона-остатка He^{++} можно представить в виде

$$\psi^-(\mathbf{p}_2, \mathbf{p}_3; \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) = D(\mathbf{p}_2, \mathbf{p}_3) \times [\varphi^-(\mathbf{p}_2, \mathbf{r}_2) \varphi^-(\mathbf{p}_3, \mathbf{r}_3) + I(\mathbf{p}_2, \mathbf{p}_3; \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3)]. \quad (6.1)$$

Коэффициент $D(\mathbf{p}_2, \mathbf{p}_3)$ появляется в результате дальнедействующего характера кулоновских сил, и его модуль эквивалентен фактору Гамова:

$$|D(\mathbf{p}_2, \mathbf{p}_3)|^2 = \frac{\pi x}{\exp(\pi x) - 1}, \quad x = p_{23}^{-1}$$

(подробности можно найти, например, в работе [125]). При больших энергиях E_2 и E_3 функция $|D(\mathbf{p}_2, \mathbf{p}_3)|$ равна везде единице, кроме области малых углов θ_{23} , которую мы не рассматриваем. Функция $I(\mathbf{p}_2, \mathbf{p}_3; \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3)$ включает в себя перерассеяния испущенных электронов в конечном состоянии. В свою очередь при больших энергиях одночастичная функция $\varphi^-(\mathbf{p}, \mathbf{r})$ может быть представлена в эйкональном приближении:

$$\varphi^-(\mathbf{p}, \mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{p}\mathbf{r}) \zeta(\mathbf{p}, \mathbf{r}), \quad (6.2)$$

т.е. в виде произведения быстроосциллирующей и гладкой функций.

Как отмечалось в разделе 2.1, особенность (e, 2e)-спектроскопии заключается в относительной малости импульса отдачи q . Именно при небольших импульсах q формфактор (2.4) остается заметной величиной. В случае диполярной кинематики эксперимента $q = |\mathbf{Q} - \mathbf{p}_2 - \mathbf{p}_3|$. Первое слагаемое в квадратных скобках (6.1) описывает конечное состояние в отсутствие взаимодействия между

электронами 2 и 3, и большие импульсы p_2 и p_3 в этом случае никак не могут возникнуть в результате поглощения реального или виртуального фотона с малым импульсом Q . Это означает, что вклад в матричный элемент $(e, 3e)$ -процесса первого слагаемого в сумме (6.1) должен быть исключительно мал, хотя именно оно прямо связано с двойным фурье-образом функции мишени. Более детальное исследование показывает, что характерная структура в сечении, связанная с первым слагаемым в (6.1), концентрируется вокруг направления импульса Q и имеет асимптотический порядок по переданной энергии $(\Delta E)^{-7}$ [126].

Второе слагаемое в сумме (6.1) может "смешивать" импульсы p_2 и p_3 за счет взаимодействия электронов, так что реализуется режим $Q \simeq p_2 + p_3$ или $q \simeq 0$. Структура в сечении от второго слагаемого концентрируется вокруг направления импульса q , и характерные пики имеют асимптотический порядок $(\Delta E)^{-3}$ [126]. Именно их мы и будем "видеть" в первую очередь в ИР дипольного $(e, 3e)$ -процесса, полное сечение которого и так чрезвычайно мало. Расчеты, представленные в [126], подтверждают эти простые качественные соображения.

Функция $I(p_2, p_3; r_2, r_3)$ в сумме (6.1) включает взаимодействие электронов в конечном состоянии, т.е. искажает прямую информацию квазиупругого удара, содержащуюся в первом слагаемом. Данное обстоятельство означает, что если какая-либо модель волновой функции мишени дает теоретический результат, совпадающий с экспериментом (скажем, в приближении произведения ортогонализированных кулоновских волн), то функция ψ_f^- , включающая взаимодействие электронов после столкновения, может совершенно разрушить это совпадение, и заключение о волновой структуре мишени окажется ложным.

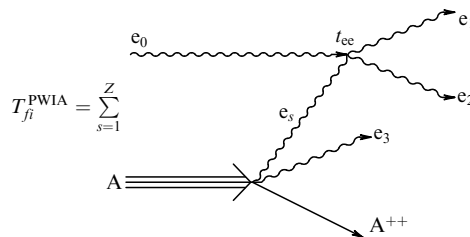
Таким образом, из вышеизложенного следует вывод, что кинематика $(e, 3e)$ -эксперимента даже с относительно большими энергиями E_2 и E_3 электронов, вылетевших из мишени под действием виртуального фотона с небольшим переданным импульсом, не пригодна для прямой спектроскопии электронных корреляций в атомах, хотя такая кинематика очень привлекательна для экспериментаторов в силу значительных величин соответствующих сечений.

6.2. Большие переданные импульсы.

Общий формализм

Соображения, приведенные в разделе 6.1, подсказывают выбор кинематики, в которой можно сохранить преимущества прямого измерения фурье-образа волновой функции мишени и в то же время не уйти в область фона $(e, 3e)$ -измерений. Это такая кинематика, в которой большая энергия падающего электрона делится примерно поровну между двумя конечными электронами из трех, т.е. геометрия квазиупругого удара с большим переданным импульсом.

Материал данного раздела изложен в основном в работах [126, 127], а идея сформулирована в [49]. Для бинарных $(e, 2e)$ -реакций характерными являются условия: плоская геометрия, $E_1 \simeq E_2 \simeq E_0/2$, $\theta_1 \simeq \theta_2 \simeq 45^\circ$. Потребуем выполнения таких же условий для бинарных $(e, 3e)$ -процессов, что ведет к приближению PWIA. Реакцию для наглядности можно изобразить в виде диаграммы



Напоминаем, что (E_0, p_0) , (E_1, p_1) , (E_2, p_2) , (E_3, p_3) — соответственно энергии и импульсы падающего, рассеянного, одного и другого испущенных электронов, удовлетворяющие законам сохранения

$$E_{\text{tot}} = E_0 + \varepsilon_i = E_1 + E_2 + E_3 + \varepsilon_f, \quad (6.3)$$

$$p_0 = p_1 + p_2 + p_3 + q. \quad (6.4)$$

Исходя из теории плосковолнового импульсного приближения, по аналогии с (2.3) можно записать выражение для T_{fi}^{PWIA} в аналитическом виде:

$$T_{fi} = Z^{1/2} F_{fi}(\mathbf{k}, \mathbf{p}_3) \langle \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2 | \hat{t}_0(E_{\text{tot}} - \varepsilon_f - E_3) | \mathbf{p}_0, \mathbf{k} \rangle. \quad (6.5)$$

Здесь формфактор $F_{fi}(\mathbf{k}, \mathbf{p}_3)$ равен интегралу перекрытия:

$$F_{fi}(\mathbf{k}, \mathbf{p}_3) = \int \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}_z) \psi_i(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_z) \times \psi_f^*(\mathbf{p}_3; \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{z-1}) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_z, \quad (6.6)$$

и для краткости введено обозначение $\mathbf{k} = \mathbf{Q} - \mathbf{p}_2 = \mathbf{p}_3 + \mathbf{q}$.

Шестикратное дифференциальное сечение рассеяния записывается снова по аналогии с (2.5):

$$\frac{d^6\sigma}{d\Omega_1 d\Omega_2 d\Omega_3 dE_1 dE_2 dE_3} = \frac{Zp_1p_2}{(2\pi)^5 p_0} \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{ee}^{\text{Mott}} \times \rho(\mathbf{p}_3, \mathbf{k}) \delta(E_1 + E_2 + E_3 + \varepsilon_{fi} - E_0), \quad (6.7)$$

где

$$\rho(\mathbf{p}_3, \mathbf{k}) = \frac{p_3}{(2\pi)^3} |F_{fi}(\mathbf{k}, \mathbf{p}_3)|^2. \quad (6.8)$$

В формуле (6.8) импульсы p_3 и \mathbf{k} предполагаются небольшими, что позволяет дать асимптотическую оценку сечения (6.7) как $(\Delta E)^{-3/2}$, которая является наименьшей из всех предыдущих.

Конечно, из анализа сечения (6.7) нельзя делать вывода об однозначности определения функции начального состояния, однако можно попытаться найти устойчивые характерные особенности сечений в зависимости от типа моделей. В целях упрощения дальнейшего анализа ограничимся рассмотрением атома гелия. Это позволяет в свою очередь несколько упростить формулу (6.7), используя парциальные разложения входящих в них функций. В итоге для пятикратного дифференциального сечения (5DCS — fivefold differential cross section), проинтегрировав (6.7) по dE_1 , получим следующее выражение:

$$\frac{d^5\sigma}{d\Omega_1 d\Omega_2 d\Omega_3 dE_2 dE_3} = \frac{2^5 p_1 p_2}{\pi^3 p_0} \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{ee}^{\text{Mott}} \times$$

$$\times (1 - \exp(-4\pi/p_3))^{-1} \left| \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \exp(i\sigma_l) P_l(\cos \theta_{\mathbf{k}p_3}) \times \int_0^{\infty} r_1^2 j_l(kr_1) dr_1 \int_0^{\infty} r_2^2 R_l(p_3, r_2) \Phi_{0l}(r_1, r_2) dr_2 \right|^2, \quad (6.9)$$

$$R_l(p_3, r) = \left(\prod_{\mu=1}^l \sqrt{\mu^2 + \eta^2} \right) \times \frac{(2p_3 r)^l}{(2l+1)!} \exp(-ip_3 r) {}_1F_1[l+1 - i\eta, 2l+2; 2ip_3 r]$$

— парциальная кулоновская функция континуума. Сечение (6.9) может быть далее проинтегрировано по $d\Omega_3$, в результате чего образуется четырехкратное дифференциальное сечение (e, 3–1e)-процесса (4DCS — fourfold differential cross section), когда не измеряются углы медленного электрона:

$$\frac{d^4\sigma}{d\Omega_1 d\Omega_2 dE_2 dE_3} = \frac{2^7 p_1 p_2}{\pi^2 p_0} \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{ee}^{\text{Mott}} \times (1 - \exp(-4\pi/p_3))^{-1} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \times \left| \int_0^{\infty} r_1^2 j_l(kr_1) dr_1 \int_0^{\infty} r_2^2 R_l(p_3, r_2) \Phi_{0l}(r_1, r_2) dr_2 \right|^2. \quad (6.10)$$

Сравнивая формулы (6.9) и (6.10), можно видеть, что сечение $d^4\sigma$ представляет собой сумму квадратов модулей парциальных амплитуд, тогда как сечение $d^3\sigma$ включает в себя прямую сумму парциальных амплитуд, которая учитывает относительные фазы слагаемых. Это обстоятельство позволяет ожидать получение значительно бóльшей информации об объекте исследования из анализа сечений $d^3\sigma$. Заметим также, что малые энергии испущенных электронов E_3 не ведут, как в случае ядерных сил, к автоматическому исчезновению вкладов ненулевых гармоник, так как функция $R_l(p_3, r)$ при $E_3 \rightarrow 0$ стремится к некоторому конечному пределу при любом l , что есть отражение параболической, а не сферической симметрии функции конечного состояния.

Наконец, формулы (6.9) и (6.10) легко обобщаются на случай более тяжелых атомов. Для этого кулоновскую фазу σ_l следует заменить на $\sigma_l + \delta_l$, где дополнительная фаза соответствует рассеянию на короткодействующем потенциале среднего внутриатомного поля, и в качестве функции R_l рассматривать парциальную волну рассеяния на полном потенциале.

6.3. (e, 3e)-спектроскопия электронных корреляций

В обозначениях раздела 6.2 и в предположении, что имеет место квазиупругий (e, 2e)-подпроцесс, импульс $-\mathbf{k}$ соответствует виртуальному импульсу \mathbf{k}_1 выбиваемого из пары электрона. Другой электрон пары имеет импульс $\mathbf{k}_2 = \mathbf{p}_3$. Импульс относительного движения электронов в паре и импульс движения их центра масс равны соответственно $\mathbf{k}_{12} = (1/2)(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2)$ и $\mathbf{K} = \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2$. О коррелированной паре электронов (корреляторе) в системе можно говорить, когда среднее расстояние между ними меньше, чем среднее расстояние a_0 между электронами в мишени, т.е. $k_{12} > a_0^{-1}$. Поскольку $K \simeq a_0^{-1}$, импульс $k_{12} > K$, что является условием существования так называемой квази-

свободной пары. В наших обозначениях оно выглядит как

$$\left| \mathbf{p}_3 + \frac{\mathbf{q}}{2} \right| > q$$

и выполняется, очевидно, для $q \simeq 0$. Из этого неравенства и формулы (6.6) следует, что при очень малых q третий электрон по угловому распределению практически не коррелирован с направлением \mathbf{q} и по энергии не связан с величиной $q^2/2$ ("стряхивание" по Мигдалу [109]). С ростом q возникают и угловая корреляция, и связь энергий. Это означает, что реально эксперимент позволяет определить, какой вид имеет ее-коррелятор в многоэлектронной волновой функции атома-мишени. Чем больше импульс p_3 , тем шире диапазон изменения импульса отдачи q .

Действительно, если импульс p_3 достаточно велик, чтобы в функции ψ_f можно было выделить плоскую волну, то (6.6) можно записать так:

$$F_{ji}(\mathbf{k}, \mathbf{p}_3) = (Z-1)^{1/2} \int \exp\{i\mathbf{q}\mathbf{r}_z + i\mathbf{p}_3(\mathbf{r}_z - \mathbf{r}_{z-1})\} \times \psi_i(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_z) \psi_f^*(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{z-2}) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_z.$$

Видно, что зависимость формфактора от \mathbf{p}_3 как раз и "портретирует" жесткий ее-коррелятор в мишени. Однако плотность ρ в (6.8) в этом случае катастрофически мала по сравнению с плотностью квазиупругого (e, 2e)-рассеяния не только из-за наличия фактора $(2\pi)^{-3}$, равного примерно 0,004, но и из-за малости самого формфактора, пропорционального E_3^{-2} . Чтобы плотность была более-менее заметной величиной, необходимо потребовать относительную малость q и p_3 (не более 2–2,5 а.е.). Тогда проблематично выделить плоскую волну из функции конечного состояния, и придется решать многомерное уравнение Шрёдингера, когда один медленный электрон находится в состоянии континуума. Задача сама по себе очень сложная, за исключением атома гелия. Именно по этой причине мы ограничимся здесь данным атомом.

Сравнивая (6.9) и (6.10) с (3.5), легко заметить, что TDCS в (3.5) включает интегрирование волновой функции мишени с дискретными состояниями кулоновского спектра, тогда как 4DCS и 5DCS включают аналогичные интегралы, но уже с кулоновскими функциями континуума. Это обстоятельство позволяет ожидать получение дополнительной информации о мишени даже при небольших импульсах p_3 . Для качественных оценок возможностей (e, 3e)-спектроскопии в этом случае были выбраны три различные простые функции, воспроизводящие энергию связи гелия не хуже 95%. Эти функции представлены в (3.10)–(3.12).

На рисунке 19 [128] изображены сечения $d^5\sigma$ бинарной реакции двойной ионизации атома гелия, отражающие проекцию волновой функции атома на непрерывную часть кулоновского спектра. Принципиальным отличием сечений $d^3\sigma$ от $d^5\sigma$ (см. (3.5)) является их дополнительная зависимость от угла и энергии медленного испущенного электрона e_3 . Даже визуально форма сечения вдоль оси θ_3 указывает на вклад угловых корреляций. Таким образом, угловые корреляции в чистом виде можно изучать, исследуя θ_3 -зависимость сечения $d^5\sigma$.

Интерес, на наш взгляд, представляют также сечения (e, 3–1e)-процессов, изображенные на рис. 20 [128], из

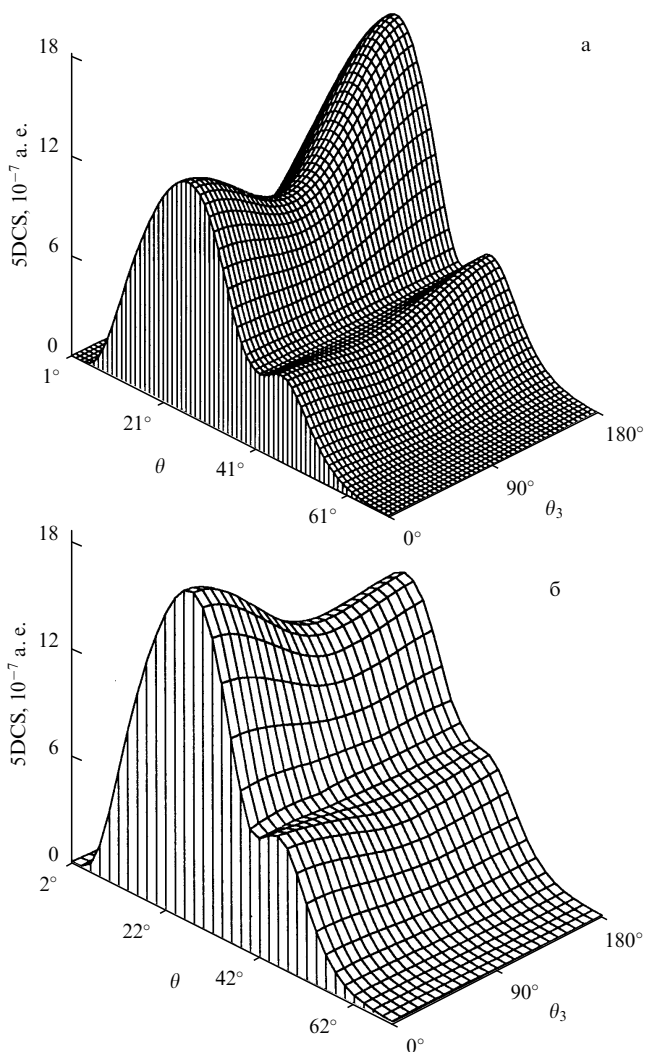


Рис. 19. 5DCS как функция угла разлета θ и угла θ_3 медленного испущенного электрона для реакции $\text{He}(e, 3e)\text{He}^{++}$: (а) SPM (3.11); (б) H (3.12). $E_1 = E_2 = 250$ эВ.

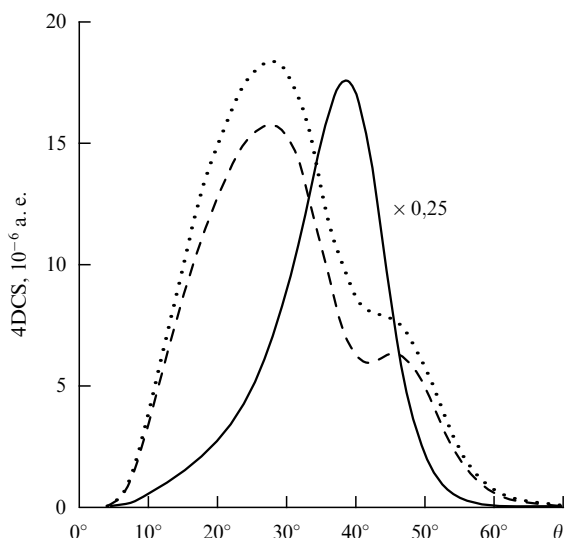


Рис. 20. 4DCS как функция угла разлета для реакции $\text{He}(e, 3e)\text{He}^{++}$: сплошная линия — функция RHF (3.10); штриховая — SPM (3.11), точки — H (3.12). $E_1 = E_2 = 250$ эВ (ср. рис. 3в).

которого следует, что в случае моделей с радиальными корреляциями квазиупругий пик расщепляется на два пика разной интенсивности, чего не происходит для типичной ХФ-функции. При этом различные модели учета угловых корреляций не меняют в целом характерной особенности, однако влияют на абсолютную величину сечений. Основной вклад в $d^4\sigma$ в случае SPM- и H-моделей вносит парциальный член с $l = 0$. Такой результат ожидаем, так как вклад $(1s1s')$ -состояния доминирует в функциях (3.11) и (3.12), а роль угловых членов невелика.

Характер зависимости сечения (6.9) от углов быстрых конечных электронов θ_1 и θ_2 в определенной мере позволяет судить о наличии и интенсивности радиальных корреляций в мишени. Расщепление квазиупругого пика здесь имеет ту же природу, что и в случае $(e, 2e)^*$ -реакций, о чем подробно шла речь в разделе 3.2 (см. рис. 4). Любопытно отметить, что уже при $n = 3$ формы TDCS и 4DCS очень похожи между собой.

В заключение данного раздела следует подчеркнуть, что совокупность данных $(e, 2e)$ -, $(e, 2e)^*$ - и $(e, 3e)$ -экспериментов позволяет сформулировать задачу полной диагностики волновой функции мишени в ограниченном диапазоне углов и энергий.

6.4. Сравнительный анализ $(e, 3e)$ - и $(\gamma, 2e)$ -методов для исследования электронных корреляций

В настоящем разделе мы не ставим своей целью подробно обрисовать бурно развивающуюся область многократных фотоионизационных процессов (что достойно темы отдельного обзора), а проведем лишь сравнительный анализ $(e, 3e)$ - и $(\gamma, 2e)$ -реакций для спектроскопии корреляций электронов в мишени в интересующей нас области высоких начальных энергий. В разделах 6.1–6.3 мы выяснили, что наиболее "информативной" в случае $(e, 3e)$ -реакции является все та же кинематика квазиупругого выбивания, когда энергия начального электрона делится примерно поровну между рассеянным и одним из выбитых электронов, тогда как второй, медленный электрон покидает мишень вследствие перестройки внутриатомного поля. При этом величина сечения имеет порядок $10^{-6} - 10^{-7}$ а. е.

В работе [129], где исследовались $(\gamma, 2e)$ -процессы на атомах, отмечалось, что кривая распределения энергий между испущенными электронами имеет характерную U-образную форму с широким минимумом в области примерно равных энергий, т.е. когда $x = E_1/(E_1 + E_2) \approx 0,5$. Это позволяет сделать вывод, что доминирует процесс абсорбции фотона одним из электронов атома, тогда как второй, медленный электрон испускается вследствие перестройки самосогласованного атомного поля из-за "мгновенного" появления дырки [130]. Этот механизм находится в полном соответствии с механизмом квазиупругого выбивания в $(e, 3e)$ -реакции, однако в случае $(\gamma, 2e)$ -ионизации сечения таких процессов катастрофически малы. Покажем это на примере атома He. Для более удобного сравнения с результатами предыдущих разделов обозначим быстрый и медленный испущенные электроны индексами 2 и 3 соответственно.

Четырехкратное дифференциальное сечение $(\gamma, 2e)$ -процесса в представлении "скорости" имеет вид (в атомных единицах скорость света $c = \alpha^{-1} = 137$)

$$\frac{d^4\sigma}{d\Omega_2 d\Omega_3 dE_2 dE_3} = \frac{\alpha p_2 p_3}{(2\pi)^4 E_\gamma} \times$$

$$\times \delta(E_2 + E_3 + \varepsilon_0^{\text{He}} - E_\gamma) \left| \iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \psi_i(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \times \right.$$

$$\left. \times [\exp(i\mathbf{Q}\mathbf{r}_1)(\mathbf{e}\vec{\nabla}_1) + \exp(i\mathbf{Q}\mathbf{r}_2)(\mathbf{e}\vec{\nabla}_2)] \psi_f^*(\mathbf{p}_2, \mathbf{p}_3; \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \right|^2. \quad (6.11)$$

Здесь $E_\gamma = \alpha^{-1}Q$, \mathbf{e} — вектор поляризации фотона, $(\mathbf{e}\mathbf{Q}) = 0$. В случае если практически вся энергия γ -кванта передается одному электрону, с учетом симметрии гелиевых функций можно приближенно записать

$$\psi_f^-(\mathbf{p}_2, \mathbf{p}_3; \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \approx \frac{1}{\sqrt{2}} [\exp(i\mathbf{p}_2\mathbf{r}_1) \varphi^-(\mathbf{p}_3, \mathbf{r}_2) + (\mathbf{r}_1 \leftrightarrow \mathbf{r}_2)].$$

Таким образом, матричный элемент $M(\mathbf{p}_2, \mathbf{p}_3; \mathbf{Q})$ есть сумма матричных элементов M_1 и M_2 , где

$$M_1(\mathbf{p}_2, \mathbf{p}_3; \mathbf{Q}) = \sqrt{2}(\mathbf{e}\mathbf{p}_2) \int \exp\{-i(\mathbf{p}_2 - \mathbf{Q})\mathbf{r}_1\} d\mathbf{r}_1 \times$$

$$\times \int \varphi^*(\mathbf{p}_3, \mathbf{r}_2) \psi_i(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2, \quad (6.12)$$

$$M_2(\mathbf{p}_2, \mathbf{p}_3; \mathbf{Q}) =$$

$$= i\sqrt{2}(\mathbf{e}\mathbf{p}_2) \int \exp(i\mathbf{Q}\mathbf{r}_1)(\mathbf{e}\vec{\nabla}_1) \varphi^*(\mathbf{p}_3, \mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 \times$$

$$\times \int \exp(-i\mathbf{p}_2\mathbf{r}_2) \psi_i(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2. \quad (6.13)$$

Обменный процесс, характеризуемый матричным элементом M_2 , как правило, асимптотически значительно меньше прямого, что, впрочем, и так ясно из вида интегралов, поэтому при больших энергиях E_γ и E_2 им можно пренебречь. Прямой же процесс мог бы быть не малым, если бы величина $\mathbf{k} = \mathbf{Q} - \mathbf{p}_2$ была невелика, как в случае $(e, 3e)$ -процессов (ср. с (6.8)). Однако в силу законов дисперсии $p_2 = \sqrt{2E_2}$, $Q = \alpha E_\gamma$, и если $E_\gamma \sim E_2$, то $p_2 \sim \sqrt{2/\alpha Q} \gg Q$. Для синхротронного излучения характерны энергии E_γ порядка 10 кэВ, т.е. импульс фотона Q равен примерно $3\alpha_0^{-1}$, тогда как импульс p_2 в 10 раз больше. Таким образом, в отличие от $(e, 3e)$ -рассеяния значение k велико. Оценки сечения (6.11) с матричным элементом M_1 дают асимптотический порядок $E_\gamma^{-7/2}$, что во много раз меньше сечения $(e, 3e)$ -процесса (напомним, что в этом случае сечение пропорционально $(\Delta E)^{-3/2}$).

На этом фоне вероятность фотоабсорбции фотона виртуальной ee -парой с большим относительным моментом становится вообще ничтожно малой. Даже при энергиях $E_\gamma \simeq 500$ эВ сечение двойного фотоэффекта с равными энергиями электронов $E_2 = E_3$ имеет порядок $10^{-6} - 10^{-8}$ а.е. [131]. Кроме того, в отношении таких кинематических условий эксперимента становятся справедливыми рассуждения, приведенные в разделе 6.1, где отмечалась "отрицательная" роль ee -взаимодействия в конечном состоянии, что не позволяет сформулировать однозначные заключения о структурных особенностях мишени. Этот факт отмечался также в работе [51].

Таким образом, бинарные $(e, 3e)$ -реакции позволяют заглянуть в область энергий и импульсов, недоступных для двойной фотоионизации.

7. Заключение

Итак, настоящий обзор позволяет понять, какую информацию о структуре многоэлектронных систем дают исследования электронных столкновений при высоких энергиях, постановка которых опирается на концептуальный опыт ядерной физики. Приведенный материал хорошо иллюстрирует ту известную мысль, что движение вперед, синтезирующее идеи и методы разных направлений в науке, может давать оригинальные результаты с новым физическим наполнением. На примере атомов видно, насколько детальную картину смешивания ХФ-конфигураций открывает метод ЭИС, позволяющий через возбуждение спутельных состояний непосредственно получать ИР (и соответствующие вероятности) электронов для отдельных конфигураций, присутствующих в основном состоянии многоэлектронной системы благодаря влиянию короткодействующих ee -корреляций. Более того, ЭИС возбужденных состояний позволяет сделать заключение о типе волновой функции основного состояния в случае достаточно сильных радиальных корреляций.

Исследования сложных молекул привели к нетривиальному выводу, что ИР электронов, занимающих наружные орбитали, демонстрируют хорошую чувствительность к типу конформации молекулы.

В случае аморфного твердого тела метод ЭИС не имеет конкурентов в исследовании как зонной структуры, дисперсионных кривых, так и ИР электронов для различных значений энергии связи. Это позволяет непосредственно видеть проявление ближнего порядка в системе.

Важной перспективой в изучении твердого тела является также исследование $(e, 2e)$ -методом коллективных свойств вырожденного электронного газа в металлах, где требуется определенный экспериментальный прогресс, который, по-видимому, произойдет в ближайшее время.

Наконец, имеются интересные возможности исследования короткодействующих ee -корреляций в многоэлектронных системах по их проявлению в бинарных $(e, 3e)$ -столкновениях.

Что касается нереализованных пока альтернативных перспектив, то они касаются, например, квазиупругого выбивания атомов из молекул атомами (в частности, атомами гелия) с получением в кинематически полном микроскопическом эксперименте свободных радикалов, как "конечных частиц-наблюдателей". В рамках же непосредственно метода ЭИС следующим существенным шагом будет переход к поляризованным пучкам электронов и поляризационным измерениям, что важно для исследования роли спин-орбитального взаимодействия в многоэлектронных системах.

В заключение авторы выражают благодарность Э. Вайгольду, Л.В. Вилкову, Е.А. Виноградову, В.И. Гольданскому, А.С. Давыдову, М. Коплану, И. Мак-Карти, Е.Г. Максимова, В.А. Молчанову, В.Д. Письменному, А.Т. Рахимову, Н.Д. Соколову, Н.Ф. Степанову, Дж. Стефани, С.В. Тябликову и Н.П. Юдину за обсуждения и советы в разные периоды на протяжении длительного времени исследований. Авторы благодарят К. Брайона за предоставление ряда материалов по ЭИС молекул, использованных при написании обзора, Г.Н. Огурцова за ценные критические

замечания, а также К.А. Кузакова и Л.И. Гладневу за помощь при подготовке рукописи к изданию.

Работа выполнена при поддержке межотраслевой научно-технической программы "Физика квантовых и волновых процессов" Министерства науки и технической политики Российской Федерации.

Список литературы

- Вилков Л В, Пентин Ю А *Физические методы исследования в химии: Структурные методы и оптическая спектроскопия* (М.: Высшая школа, 1987); *Stereochemical Applications of Gase Phase Electron Diffraction. Part A: Electron Diffraction Technique; Pt. B: Structural Information for Selected Classes of Compounds* (Eds I Hargitai, M Hargitai) (New York: VCH Publishers Inc., 1988)
- Dekhtyar I Ya *Phys. Rep.* **9** 243 (1974); Chuang S Y et al. *Phys. Lett. A* **88** 479 (1982); Singh A K et al. *Helv. Phys. Acta* **58** 640 (1985)
- Himpfel E J *Adv. Phys.* **32** 1 (1983); Hüfner S *Photoelectron Spectroscopy: Principles and Applications* (Berlin: Springer, 1995)
- Хейфец А С *ЖЭТФ* **89** 459 (1985)
- Benning P J et al. *Phys. Rev. B* **44** 1962 (1991); Desjardins S J et al. *J. Chem. Phys.* **102** 6385 (1995)
- Смирнов Ю Ф, Неудачин В Г *Письма в ЖЭТФ* **3** 298 (1966)
- Неудачин В Г, Новоскольцева Г А, Смирнов Ю Ф *ЖЭТФ* **55** 1039 (1968)
- Glassgold A E, Ialongo G *Phys. Rev.* **175** 151 (1968)
- Amaldi U Jr. et al. *Rev. Sci. Instrum.* **40** 1001 (1969); Camilloni R et al. *Phys. Rev. Lett.* **29** 618 (1972)
- Weigold E, Hood S T, Teubner P J O *Phys. Rev. Lett.* **30** 475 (1973)
- Hood S T et al. *Phys. Rev. A* **8** 2494 (1973)
- Schneider J R et al. *Rev. Sci. Instrum.* **63** 1119 (1992)
- Hood S T, Hammett A, Brion C E *Chem. Phys. Lett.* **39** 252 (1976)
- McCarthy I E, Weigold E *Phys. Rep. C* **27** 275 (1976)
- Stefani G, Camilloni R, Giardini-Guidoni A *Phys. Lett. A* **64** 364 (1978)
- Williams J F J *J. Phys. B* **11** 2015 (1978)
- Coplan M A et al. *J. Chem. Phys.* **71** 4005 (1979)
- Skillman T L et al. *Nucl. Instrum. Methods* **155** 267 (1978); Goruganthu R R et al. *J. Chem. Phys.* **89** 25 (1988)
- Storer P et al. *Rev. Sci. Instrum.* **65** 2214 (1994); Vos M et al. *Can. J. Phys.* **74** 829 (1996); Canney S et al. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **83** 65 (1997)
- Hayes P et al. *Rev. Sci. Instrum.* **59** 2445 (1988)
- Todd B R, Lermer N, Brion C E *Rev. Sci. Instrum.* **65** 349 (1994)
- Levin V G *Phys. Lett. A* **39** 125 (1972)
- Levin V G et al. *J. Chem. Phys.* **63** 1541 (1975); McCarthy I E *J. Phys. B* **8** 2133 (1975); Levin V G, Pavlichenkov A V *Phys. Lett. A* **58** 451 (1976)
- Levin V G, Neudatchin V G, Smirnov Yu F *Phys. Status Solidi B* **49** 489 (1972)
- Neudatchin V G, Zhivopistsev F A *Phys. Rev. Lett.* **32** 995 (1974); Живопистцев Ф А, Комас Ф Е *ФТТ* **21** 924 (1979)
- Neudatchin V G, Yudin N P, Zhivopistsev F A *Phys. Status Solidi B* **95** 39 (1979)
- Vos M et al. *Phys. Rev. B* **51** 1866 (1995)
- Kheifets A S, Cai Y Q, Vos M *J. Phys. C* **7** 1821, 3895 (1995)
- Larkins F P, Richards J A *J. Phys. B* **14** 1477 (1981); *Chem. Phys.* **81** 329 (1983); Cook J P et al. *J. Phys. B* **17** 2339 (1984); Smith A D et al. *J. Phys. B* **19** 969 (1986)
- Leung K T, Brion C E *Chem. Phys.* **82** 27 (1983)
- McCarthy I E, Weigold E *Rep. Prog. Phys.* **54** 789 (1991)
- Brion C E *Int. J. Quantum Chem.* **29** 1397 (1986); Brion C E, in *The Physics of Electronic and Atomic Collisions* (Eds T Andersen et al.) (New York: AIP Press, 1993) p. 350
- Coplan M A, Moore J H, Doering J P *Rev. Mod. Phys.* **66** 985 (1994)
- Davidson E R *Can. J. Phys.* **74** 757 (1996)
- Duffy P *Can. J. Phys.* **74** 763 (1996)
- Zheng Y, Neville J J, Brion C E *Science* **270** 786 (1995); Neville J J et al. *Can. J. Phys.* **74** 773 (1996)
- Chao Gao et al. *Phys. Rev. B* **37** 3914 (1988)
- Hayes P, Williams J F, Flexman J *Phys. Rev. B* **43** 1928 (1991)
- Vos M et al. *Phys. Rev. B* **50** 5635 (1994)
- Vos M et al. *Phys. Rev. B* **56** 963 (1997)
- Cai Y Q et al. *Solid State Commun.* **95** 713 (1995)
- Vos M et al. *Phys. Rev. B* **51** 3449 (1995)
- Storer P et al. *J. Phys. D* **28** 2340 (1995); Vos M et al. *J. Phys. C* **7**, 279 (1995); Cai Y Q et al. *Surf. Sci.* **334** 276 (1995)
- Персианцева Н М, Красильникова Н А, Неудачин В Г *ЖЭТФ* **76** 1047 (1979)
- Dey S, Hayes P, Williams J F J *J. Phys. D* **20** 504 (1987)
- Van Wingerden B et al. *J. Phys. B* **14** 2475 (1981)
- Stefani G, Camilloni R, Giardini-Guidoni A *J. Phys. B* **12** 2583 (1979)
- Giardini-Guidoni A, Fantoni R, Tiribelli R *Phys. Lett. A* **77** 19 (1980)
- Neudatchin V G et al. *Phys. Lett. A* **64** 31 (1977); Smirnov Yu F et al. *J. Phys. B* **11** 3587 (1978)
- Levin V G et al. *J. Phys. B* **17** 1525 (1984)
- Yudin N P, Pavlichenkov A V, Neudatchin V G *Z. Phys. A* **320** 565 (1985)
- Lahmam-Bennani A, Dupre C, Duguet A *Phys. Rev. Lett.* **63** 1582 (1989)
- Lahmam-Bennani A *J. Phys. B* **24** 2401 (1991)
- Lahmam-Bennani A, Duguet A *Can. J. Phys.* **74** 837 (1996)
- Lablanquie P et al. *Phys. Rev. Lett.* **58** 992 (1987); Price S D, Eland J H *J. Electr. Spectrosc. Relat. Phenom.* **52** 649 (1990); Ouyama K, Eland J H, Kimura K *Phys. Rev. A* **41** 4930 (1990)
- Von Raven E et al. *J. Electr. Spectrosc. Relat. Phenom.* **52** 677 (1990)
- Schwarzkopf O et al. *Phys. Rev. Lett.* **70** 2005 (1993); *J. Phys. B* **26** 1756 (1993)
- Dörner R et al. *Phys. Rev. Lett.* **77** 4520 (1996)
- Avaldi L et al. *J. Phys. IV (Coll. C6)(Paris)* **3** 145 (1993)
- Волков С С и др. *ЯФ* **52** 1339 (1990); Воробьев А А и др. *ЯФ* **58** 3 (1994)
- Den Herder J W A et al. *Nucl. Phys. A* **490** 507 (1988); Treland D G, Van Der Steenhoven G *Phys. Rev. C* **49** 2182 (1994); Bobeldijk I et al. *Phys. Lett. B* **353** 32 (1995)
- Cowley A A et al. *Phys. Rev. C* **50** 2449 (1994)
- Mougey G *Nucl. Phys. A* **335** 35 (1980); Frullani S, Mougey G, in *Adv. Nucl. Phys.* Vol 15 (Eds J V Negele, E Vogt) (New York: Plenum, 1983) p.1
- Неудачин В Г, Юдин Н П, Свиридова Л Л *ЯФ* **60** 2020 (1997)
- Goldberger M L, Watson K M *Collision Theory* (New York: Wiley, 1964) [Гольдбергер М, Ватсон К *Теория столкновений* (М.: Мир, 1967)]
- Ву Т Ю, Омура Т *Квантовая теория рассеяния* (М.: Наука 1969) с. 263
- Neudatchin V G et al. *Phys. Rev. C* **50** 148 (1994); Tchuvil'sky Yu M et al. *Phys. Rev. C* **51** 784 (1995); Неудачин В Г и др. *ЯФ* **58** 1234 (1995)
- Собельман И И *Введение в теорию атомных спектров* (М.: Наука, 1977); Юпис А П, Савулина А Ю *Математические основы теории атома* (Вильнюс: Минтис, 1973)
- Coulson C A, Duncanson W E *Proc. Camb. Phil. Soc.* **37** 406 (1941); **38** 100 (1942); **39** 10 (1943)
- Moshinsky M *Harmonic Oscillator in Modern Physics* (New York: Gordon & Breach, 1969) [Мошинский М *Гармонический осциллятор в современной физике: От атомов до кварков* (М.: Мир, 1972)]
- Schrieffer J R *Theory of Superconductivity* (New York: W. Benjamin Inc., 1964) [Шриффер Дж *Теория сверхпроводимости* (М.: Мир, 1968)]
- Fritsch W, Lipperheide R, Wille U *Nucl. Phys. A* **198** 515 (1972); *Phys. Lett. B* **45** 103 (1973); Faessler A, Kusuno S, Strobel G L *Nucl. Phys. A* **203** 513 (1973)
- Mahan G D *Phys. Rev.* **163** 612 (1967); Nozieres P, Dominicus S I *Phys. Rev.* **178** 1097 (1969); Nozieres P, Abrahams E *Phys. Rev. B* **10** 3099 (1974); Mahan G D *Many-Particle Physics* (New York, London: Plenum, 1991)
- Langreth D C *Phys. Rev. B* **1** 471 (1970); Chang T T, Langreth D C *Phys. Rev. B* **5** 3512 (1972); Wertheim G K, Hüfner S *Phys. Rev. Lett.* **35** 53 (1975); Dow J D *Comments Solid State Phys.* **6** 71 (1975)

75. Lundqvist B I *Phys. Kondens. Materie* **6** 193, 206 (1967); **7** 117 (1968); **9** 231, 236 (1969); Aryasetiawan F, Hedin L, Karlsson K *Phys. Rev. Lett.* **77** 2268 (1996)
76. Weigold E *Nucl. Phys. A* **353** 327 (1981)
77. McCarthy I E *Can. J. Phys.* **74** 703 (1996); *Nucleus* **34** 181 (1997)
78. Giardini-Guidoni A et al. in *Electron and Photon Interactions with Atoms* (Eds H Kleinpoppen, M R C McDowell) (New York: Plenum Publ. Corp., 1976) p. 149; Camilloni R et al., in *Momentum Wave Functions-1976* (AIP Conf. Proc., Vol. 36)(New York: AIP Press, 1976) p. 205
79. Giardini-Guidoni A, Camilloni R, Stefani G, in *Coherence and Correlation in Atomic Collisions* (Eds H Kleinpoppen, J M Williams) (New York: Plenum Publ. Corp., 1979) p. 13
80. Clementi E, Roetti C *At. Data Nucl. Data Tables* **14** 177 (1974)
81. Avaldi L et al. *Phys. Rev. A* **33** 851 (1986); Авалди Л и др. *ЖЭТФ* **90** 1191 (1986)
82. Bonfert J, Graf H, Nakel W *J. Phys. B* **24** 1423 (1991)
83. Popov Yu V, Kuzmina N M *J. Phys. B* **26** 1215 (1993)
84. Walters H R J et al. *Z. Phys. D* **23** 353 (1992)
85. Van Wingerden B et al. *J. Phys. B* **12** L627 (1979)
86. Gélébart F, Tweed R J *J. Phys. B* **23** L621 (1990)
87. McCarthy I E et al. *Phys. Rev. Lett.* **33** 459 (1974); Dixon A J, McCarthy I E, Weigold E *J. Phys. B* **9** L195 (1976); Cook J P D et al. *J. Phys. B* **17** 2339 (1984)
88. Smith A D et al. *J. Phys. B* **19** 969 (1986)
89. Кузаков К А, Попов Ю В *Вестник МГУ Сер. Физ. Астрон.* **40** (2) 19 (1999).
90. Silverman J N, Platas O, Matsen F A *J. Chem. Phys.* **32** 1402 (1960)
91. Bonham R A, Kohl D A *J. Chem. Phys.* **45** 2471 (1966)
92. Temkin A *Phys. Rev.* **126** 130 (1962); Poet R J *J. Phys. B* **11** 3081 (1978); **13** 2995 (1980); **14** 91 (1981); Ihra W et al. *Phys. Rev. A* **52** 3752 (1995)
93. Camilloni R et al. *Phys. Rev. A* **17** 1634 (1978)
94. Popov Yu V, Venayouou J J *J. Phys. B* **14** 3513 (1981)
95. Меркурьев С П, Фаддеев Л Д *Квантовая теория рассеяния для систем нескольких частиц* (М.: Наука, 1985)
96. Шаблов В Л, Шитков Ю Ю, Попов Ю В *Фундамент. и прикл. мат.* **2** 925 (1996); Шаблов В Л, Билык В А, Попов Ю В *Фундамент. и прикл. мат.* **4** 1207 (1998)
97. Gailitis M, in *(e, 2e) and Related Processes* (Eds C T et al.) (London: Kluwer Acad. Publ., 1992) p. 273
98. McCarthy I E, Weigold E *Phys. Rep.* **27** 275 (1976); Camilloni R et al. *J. Phys. B* **13** 397 (1980)
99. Маслов В П *Асимптотические методы в теории возмущений* (М.: Наука, 1988)
100. Zheng Y et al. *Chem. Phys.* **188** 109 (1994)
101. Zheng Y et al., Preprint ESM-121 (Adelaide: Flinders Univ. of South Australia, 1996)
102. Bawagan A D O, Brion C E *Chem. Phys.* **123** 51 (1988)
103. Rolke J, Brion C E *Chem. Phys.* **207** 173 (1996)
104. Clark S A C, Bawagan A D O, Brion C E *Chem. Phys.* **137** 407 (1989)
105. Bawagan A D O et al. *Chem. Phys.* **113** 19 (1987)
106. *Density Functional Methods in Chemistry* (Eds J Labanowski, J Andzelm) (New York: Springer-Verlag 1991)
107. Kohn W, Sham L *Phys. Rev. A* **190** 1123 (1965)
108. Frost L et al. *Chem. Phys.* **113** 1 (1987); Frost L et al. *Chem. Phys.* **119** 253 (1988); Grisogino A M et al. *Chem. Phys.* **124** 121 (1988)
109. Мигдал А Б, Крайнов В П *Приближенные методы квантовой механики* (М.: Наука 1966); Мигдал А Б *Качественные методы в квантовой теории* (М.: Наука, 1975); Дыхне А М, Юдин Г Л *УФН* **125** 377 (1978)
110. Hellebone B P et al. *Chem. Phys.* **173** 193 (1994)
111. Adcock W et al. *J. Am. Chem. Soc.* **119** 2896 (1997)
112. McMillan K et al. *J. Am. Chem. Soc.* **94** 8648 (1990)
113. Tossell J A, Moore J H, Coplan M A *Chem. Phys.* **67** 356 (1979)
114. Rolke J et al. *Chem. Phys.* **215** 191 (1996)
115. Engleman R *The Jahn-Teller Effect in Molecules and Crystals* (New York: Wiley, 1972)
116. Vos M, Bottema M *Phys. Rev. B* **54** 5946 (1996)
117. Canney S A et al. *J. Phys. C* **9** 1931 (1997)
118. Zhivopistsev F A, Comas F E *Phys. Status Solidi B* **100** 303 (1980); Живописцев Ф А, Комас Ф Е *ФТТ* **21** 924 (1979)
119. Ziman J M *The Calculation of Bloch Functions* (New York: Acad. Press, 1971) [Займан Дж М *Вычисление блоховских функций* (М.: Мир, 1973)]
120. Vos M, McCarthy I E *Rev. Mod. Phys.* **67** 713 (1995); Vos M, Preprint ESM-132 (Adelaide: Flinders Univ. of South Australia, 1996)
121. Guo X et al. *Phys. Rev. B* **54** 17943 (1996)
122. Гинзбург В Л, Максимов Е Г *Сверхпроводимость: физика, химия, техника* **5** 1543 (1992)
123. Lahmam-Bennani A et al. *J. Phys. B* **24** 3645 (1991)
124. Ford M J et al. *Rev. Sci. Instrum.* **66** 3137 (1995); Ford M J et al. *Phys. Rev. A* **51** 418 (1995)
125. Popov Yu V *J. Phys. B* **14** 2449 (1981)
126. Popov Yu V et al. *J. Phys. B* **27** 1599 (1994); Попов Ю В и др. *ЖЭТФ* **107** 337 (1995); Popov Yu V, Dal Cappello C *Can. J. Phys.* **74** 843 (1996)
127. Popov Yu V, Dal Cappello C, Kouzakov K J *Phys. B* **29** 5901 (1996)
128. Попов Ю В, Кузаков К А *Вестник МГУ Сер. Физ. Астрон.* **40** (2) 16 (1999)
129. Carlson T A *Phys. Rev.* **156** 142 (1967)
130. Brown R L *Phys. Rev. A* **1** 586 (1970)
131. McCarthy I E et al. *Phys. Rev. A* **40** 3041 (1989)

Electron momentum spectroscopy of atoms, molecules and thin films

V.G. Neudachin, Yu.V. Popov, Yu.F. Smirnov

M.V. Lomonosov Moscow State University, Nuclear Physics Institute (NPI),

Vorob'evy Gory, Moscow 119899 Russian Federation

Tel. (7-095) 939-49 05, 939-50 47. Fax (7-095) 939-08 96.

E-mail: popov@srllan.npi.msu.su

The theory of electron momentum spectroscopy (EMS), a technique based on the single (multiple) electron impact ionization of a quantum target (atom, molecule, thin film), is reviewed. The advantages of EMS as a means for interpreting outgoing momentum distributions as compared to other methods for directly measuring the many-body wave function of the target are vastly illustrated. It is shown that EMS contributes profoundly to advances in the quantum chemistry of molecules allowing, in particular, to gain insight into how electron orbitals transform as molecules approach one another adiabatically, and to study in detail the band structure and one-electron wave functions in both crystalline and amorphous thin films. The possibility of the direct double ionization "portraying" of the electron correlations is also studied.

PACS numbers: 34.80 Dp, **34.90. + q**, **39.90. + d**, **78.66. – w**
Bibliography — 131 references

Received 23 October 1998, revised 1 August 1999