

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
имени М.В.ЛОМОНОСОВА»

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

КАФЕДРА ОБЩЕЙ ЯДЕРНОЙ ФИЗИКИ

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

«ИЗУЧЕНИЕ ИОНИЗАЦИИ РЕНТГЕНОВСКИМ ИЗЛУЧЕНИЕМ  
К-ОБОЛОЧКИ МОЛЕКУЛ МЕТОДОМ ПСЕВДОПОТЕНЦИАЛА»

Выполнил студент  
413 группы  
Зубехин Антон Андреевич

\_\_\_\_\_

Научный руководитель:  
д.ф. – м.н. в.н.с. НИИЯФ МГУ Грум-Гржимайло А.Н.

\_\_\_\_\_

Допущена к защите \_\_\_\_\_

Зав. кафедрой \_\_\_\_\_

МОСКВА

2021

# Оглавление

Введение . . . . .	2
1. Метод псевдопотенциалов . . . . .	4
1.1. Метод потенциалов нулевого радиуса . . . . .	4
1.2. Формальный переход к псевдопотенциалам . . . . .	5
2. Метод псевдопотенциалов в задаче фотоионизации молекул . . . . .	9
2.1. Постановка задачи . . . . .	9
2.2. Применение метода псевдопотенциалов . . . . .	11
2.3. Угловое распределение фотоэлектронов при ионизации фиксированных в пространстве молекул . . . . .	15
3. Применение метода к молекуле CO . . . . .	18
3.1. Амплитуда фотоионизации двухатомной молекулы . . . . .	18
3.2. Радиальные волновые функции . . . . .	20
3.3. Плосковолновое приближение . . . . .	21
3.4. Кулоновское приближение . . . . .	21
3.5. Приближение локального потенциала Германа-Скиллмана . . . . .	22
3.6. Сравнение трех приближений . . . . .	24
4. Сравнение с экспериментом по фотоионизации молекулы CO . . . . .	28
4.1. Фиксированные в пространстве молекулы . . . . .	28
4.2. Хаотически ориентированные молекулы . . . . .	30
Выводы . . . . .	35
Заключение . . . . .	36
Список использованных источников . . . . .	38

## ВВЕДЕНИЕ

Фотоионизация - это простейший процесс, с помощью которого можно изучать структуру молекул. Измеряя сечения фотоионизации и угловые распределения вылетающих электронов, можно судить о структуре электронных состояний в молекулах и взаимодействии атомов в них. Расчет сечений фотоионизации атомов является стандартной процедурой, в которой широко применяются центрально-симметричные потенциалы, получаемые с помощью методов самосогласованного поля.

Молекулы и молекулярные структуры могут иметь различное строение и размеры, поэтому говорить об эффективной замене внутримолекулярного поля на центрально-симметричное нельзя - и в этом кроется основная проблема, так как для описания фотоионизации необходимо правдоподобное описание состояния свободного электрона в поле молекулы или молекулярного иона. Эта трудность существенна для решения многих задач, так как именно во внутримолекулярной области происходят взаимодействия электрона с различными частями молекулы. На практике используется несколько методов для расчетов фотоионизации молекул, однако общепринятых схем нет.

Существующие модели описания ионизационных процессов даже в атомах бывают сложны, так как учитывают многие возможные каналы ионизации и вторичные процессы. Поэтому для молекулярных процессов особенно важно иметь простые модели, с помощью которых можно делать первые предположения о природе протекающих в молекулах процессов. В качестве приближенного метода квантовой механики, позволяющего построить простую модель фотоионизации молекул, А.С. Балтенковым с соавторами [1–5] был развит метод псевдопотенциалов. Однако, несмотря на двадцатилетнюю историю, применения этого метода

немногочисленны. В модели делается ряд важных допущений, которые ограничивают ее применимость фотоионизацией глубоких оболочек и интервалом малых энергий фотоэлектронов. Насколько нам известно, этот метод не сравнивался количественно с другими методами, описывающими фотоионизацию молекул.

Основными целями настоящей работы являются: овладение формализмом метода псевдопотенциалов для исследования фотоионизации К-оболочек молекул; создание программного обеспечения для расчетов сечения фотоионизации и углового распределения фотоэлектронов; применение метода псевдопотенциалов в разных модификациях для исследования фотоионизации К-оболочки углерода в двухатомной молекуле СО; сравнение полученных результатов с экспериментальными данными и уточнение границ применимости метода.

Мы будем придерживаться следующей структуры изложения: в главе 1 описан метод псевдопотенциалов и показана процедура перехода к псевдопотенциалам в общем случае; в главе 2 сформулирована модель фотоионизации на основе метода псевдопотенциалов, предложенная А.С. Балтенковым с соавторами, получена формула для углового распределения фотоэлектронов; в главе 3 метод в трех модификациях применяется к фотоионизации двухатомной молекулы СО; в главе 4 сравниваются теоретические и экспериментальные данные, а также обсуждаются границы применимости метода.

## 1. Метод псевдопотенциалов

### 1.1. Метод потенциалов нулевого радиуса

Точное аналитическое решение уравнения Шредингера существует в небольшом числе случаев. Стационарное одночастичное уравнение имеет аналитическое решение, например, для потенциала прямоугольной ямы, гармонического осциллятора, потенциала Кулона и ряда других модельных потенциалов. В большинстве случаев точное решение уравнения Шредингера не может быть получено. Еще более сложна задача поиска решения нестационарного или многочастичного уравнения Шредингера.

Для решения многих задач квантовой механики были разработаны приближенные методы, например, теория возмущений, вариационный метод, квазиклассическое и адиабатическое приближения. Приближенные методы гарантировано позволяют найти решения одномерного стационарного уравнения Шредингера с высокой точностью. В трехмерном же случае переменные далеко не всегда делимы. Если они делимы, то задача сводится к интегрированию одномерного уравнения Шредингера (например, если потенциал обладает некоторой пространственной симметрией), иначе его решение нужно искать приближенными методами, перечисленными выше.

Метод потенциалов нулевого радиуса является приближенным методом решения квантовомеханических задач, который применим как к одномерным, так и к трехмерным задачам. С помощью этого метода можно исследовать как дискретный, так и непрерывный спектр, а также нестационарные задачи.

Одним из достоинств метода потенциалов нулевого радиуса является его гибкость. В данной работе нас прежде всего интересует его применимость для описания эффектов, связанных с многократным

рассеянием, а также возможность сохранения основных особенностей физических систем, к которым этот метод может быть применен.

Впервые метод потенциалов нулевого радиуса был применен в 1934 г., когда Ферми [6] решил задачу о смещении высших спектральных линий в газе. В той задаче большое число хаотически расположенных глубоких и короткодействующих потенциальных ям - атомов газа - было заменено эффективным независимым от координат потенциалом. В 1936 г. Ферми [7] применил этот метод в ядерной физике, где решалась задача рассеяния нейтронов в водородосодержащих веществах. Взаимодействие нейтрона и протона описывалось эффективным потенциалом в виде  $\delta$ -функции - псевдопотенциалом. Здесь и далее методом псевдопотенциалов будем называть именно аппроксимацию потенциала взаимодействия  $\delta$ -образным потенциалом.

Начало интенсивного применения метода потенциалов нулевого радиуса в атомной физике было положено работами Смирнова и Фирсова [8] и Демкова [10] в 1964 г. Впоследствии этот метод применялся ко многим задачам в атомной и молекулярной физике, а также физике твердого тела.

В отличие от задач ядерной физики, где потенциал сильного взаимодействия короткодействующий, специфика применения метода потенциалов нулевого радиуса в атомной физике несколько иная. Во-первых, в атомной физике существует малый параметр - отношение массы электрона к массе ядра, благодаря чему можно широко применять адиабатическое приближение, в котором скорость ядер считается много меньшей скорости электронов. Во-вторых, в атомных задачах почти всегда приходится учитывать многократное рассеяние электронов на потенциальных центрах, которым можно пренебречь в описании рассеяния нейтронов на ядрах.

## 1.2. Формальный переход к псевдопотенциалам

Формальный переход к методу потенциалов нулевого радиуса - или более конкретно, к методу псевдопотенциалов - можно провести следующим образом. Здесь и далее применяется атомная система единиц

$\hbar = m = e = 1$ , если не оговорено иначе. Предположим, что частица находится в  $s$ -состоянии в центральном поле. Пусть положение центра поля задается вектором  $\mathbf{R}_j$ , положение частицы вектором  $\mathbf{r}$ , тогда расстояние от частицы до центра поля  $r_j = |\mathbf{r} - \mathbf{R}_j|$ . Потенциал, в котором находится частица, можно записать в таком виде

$$U(\mathbf{r}_j) = \begin{cases} U(r_j), r_j \leq b & b - \text{радиус ямы,} \\ 0, r_j > b. \end{cases}$$

В области за пределами ямы  $r_j > b$  волновая функция имеет вид

$$\psi(r) = C \frac{e^{-\alpha_j r_j}}{r_j}, \quad r_j > b,$$

где  $\alpha_j = \sqrt{2E_{0j}}$ ,  $E_{0j}$  - энергия связи частицы,  $C$  - постоянный нормировочный множитель. Совершим следующий предельный переход: устремим  $b$  к нулю, а характерную глубину ямы  $U_0$  будем увеличивать так, чтобы уровень энергии частицы в яме оставался неизменным (то есть  $U_0 \sim b^{-2}$ ). При таком переходе частица находится преимущественно вне ямы, поэтому ее можно считать свободной, если заменить яму граничным условием в соответствующей точке:

$$\frac{1}{r_j \psi} \frac{\partial(r_j \psi)}{\partial r_j} \Big|_{r_j \rightarrow 0} = -\alpha_j. \quad (1.2.1)$$

Это условие для связанной частицы с энергией  $E_0$ , но его можно сохранить и для энергий  $E$ , близких к  $E_0$ . Если  $b$  мало, то небольшое по сравнению с  $U_0$  изменение энергии частицы при замене  $E_0$  на  $E$  не меняет вид волновой функции при  $r_j > b$ , а значит граничное условие сохраняется. Добавление медленно меняющегося потенциала внешнего поля не изменит этого граничного условия, поэтому всюду в пространстве, кроме положения потенциальной ямы нулевого радиуса  $\mathbf{R}_j$ , волновая функция частицы удовлетворяет уравнению Шредингера

$$\hat{H}\psi = E\psi, \quad \hat{H} = \hat{T} + \hat{V},$$

где помимо оператора кинетической энергии  $\hat{T} = -\frac{1}{2}\Delta$  фигурирует потенциал  $V(\mathbf{r})$ , не имеющий особенностей в точке  $\mathbf{R}_j$ . Соответствующий коэффициент  $\alpha_j$  может быть как положительным, так и отрицательным, то есть частица может находиться как в связанном состоянии, так и в непрерывном спектре.

Общее решение уравнения Шредингера в окрестности точки  $\mathbf{R}_j$ , сферически симметричное относительно нее, имеет разложение [12]

$$\psi(r)|_{r_j \rightarrow 0} = \frac{d_j}{r_j} - b_j + O(r_j), \quad d_j, b_j - \text{некоторые постоянные.}$$

Тогда с учетом граничного условия (1.2.1) получим

$$b_j = \alpha_j d_j, \quad (1.2.2a)$$

$$\psi(r)|_{r_j \rightarrow 0} = d_j \left( \frac{1}{r_j} - \alpha_j \right) + O(r_j). \quad (1.2.2b)$$

Теперь мы знаем вид волновой функции вблизи центра потенциала нулевого радиуса. Подействуем на (1.2.2b) гамильтонианом  $\hat{H}$  и получим уравнение Шредингера:

$$\left( -\frac{1}{2}\Delta + V(r) - E \right) \psi = 2\pi d_j \delta(\mathbf{r}_j). \quad (1.2.3)$$

Правую часть уравнения можно также представить в более удобном для обобщения на случай парциальных волн с ненулевым моментом виде:

$$2\pi d_j \delta(\mathbf{r}_j) = -\frac{2\pi}{\alpha_j} \delta(\mathbf{r}_j) \frac{(\mathbf{r}_j \psi)}{\mathbf{r}_j} = -\frac{2\pi}{\alpha_j} \delta(\mathbf{r}_j) (1 + \mathbf{r}_j \nabla_{\mathbf{r}_j}) \psi.$$

Вообще, точечное взаимодействие в квантовой механике описывается значением логарифмической производной волновой функции в нуле (1.2.1), чем мы и воспользовались выше. Величину  $2\pi/\alpha_j$  можно считать глубиной псевдопотенциальной ямы. Такого вида потенциал -  $\delta$ -образный - мы называем псевдопотенциалом, потому что, строго говоря, нельзя использовать  $\delta$ -функцию для описания потенциала. Волновая функция, удовлетворяющая уравнению (1.2.3), с точностью до постоянного множителя совпадает с функцией Грина уравнения Шредингера с

потенциалом  $V(r)$ . Замкнутый вид трехмерной функции Грина может быть получен во многих важных случаях (свободная частица, кулоновское поле и ряд других).

Для нас интересен случай нескольких псевдопотенциалов. Пусть имеется  $N$  потенциалов нулевого радиуса с центрами в точках  $\mathbf{R}_j$  ( $j = \overline{1, N}$ ), глубина каждой из ям  $2\pi/\alpha_j$ , тогда легко переписать уравнение (1.2.3):

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta + V(r) - E\right)\psi = -\sum_{j=1}^N \frac{2\pi}{\alpha_j} \delta(\mathbf{r}_j) \frac{(\mathbf{r}_j\psi)}{\mathbf{r}_j}. \quad (1.2.4)$$

Применение вышеизложенного метода к задаче фотоионизации молекул является основным предметом изучения в данной работе.

## 2. Метод псевдопотенциалов в задаче фотоионизации молекул

### 2.1. Постановка задачи

Наша задача заключается в нахождении волновой функции электрона в непрерывном спектре молекулы, чтобы рассчитать с ее помощью амплитуду фотоионизации.

Изложенный ниже метод поиска такой волновой функции был предложен А.С. Балтенковым с соавторами в 2000 году и был применен в ряде работ [1–5].

Рассмотрим молекулу, состоящую из  $(N + 1)$  атома. Без ограничения общности расположим ядро ионизуемого атома в центре системы координат, тогда набор векторов  $\vec{R} = (\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N)$  будет описывать положения ядер остальных атомов молекулы. Эти атомы мы будем называть атомами-рассеивателями. После ионизации фотоэлектрон оказывается в молекулярном поле, которое мы разделим на две части: медленно меняющееся центральное поле остаточного иона  $V(r)$  и потенциалы  $V_j(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_j|)$  атомов-рассеивателей, которые мы также будем считать центральными и, что не менее важно, короткодействующими. Волновая функция фотоэлектрона  $\Phi_E(\mathbf{r}, \vec{R})$  является решением следующего уравнения Шредингера:

$$\left( -\frac{1}{2}\Delta + V(r) - E \right) \Phi_E(\mathbf{r}, \vec{R}) = -\Phi_E(\mathbf{r}, \vec{R}) \sum_{j=1}^N V_j(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_j|). \quad (2.1.1)$$

Введем также эффективный радиус атома-рассеивателя  $\rho_j$ . Будем считать их потенциалы  $V_j(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_j|)$  неперекрывающимися и равными нулю всюду, где  $|\mathbf{r} - \mathbf{R}_j| > \rho_j$ . В области между рассеивателями уравнение (2.1.1)

переходит в однородное:

$$\hat{H}_0 \Phi_E(\mathbf{r}, \vec{R}) = \left( -\frac{1}{2} \Delta + V(r) - E \right) \Phi_E(\mathbf{r}, \vec{R}) = 0. \quad (2.1.2)$$

Решение однородного уравнения важно для анализа ионизации глубоких атомных подболочек, так как основной вклад в матричный элемент фотоионизации будет даваться волновой функцией вблизи остаточного иона - размер этой области много меньше расстояний между атомами в молекуле, а значит в ней потенциалы атомов-рассеивателей равны нулю. Поэтому необходимо корректно построить волновую функцию фотоэлектрона в этой области. Обозначим эту волновую функцию - решение уравнения (2.1.2) -  $\Psi_{\mathbf{k}}^{\pm}(\mathbf{r})$ , где знак  $\pm$  определяет вид волновой функции на бесконечности, а  $k = \sqrt{E}$  - импульс электрона энергии  $E$ , заданной в ридбергах. Формальная зависимость решения однородного уравнения (2.1.2) от векторов  $\vec{R}$  пропадает, так как однородное уравнение не учитывает присутствие атомов-рассеивателей. Волновую функцию  $\Psi_{\mathbf{k}}^{\pm}(\mathbf{r})$  можно разложить в ряд по сферическим гармоникам [11]:

$$\Psi_{\mathbf{k}}^{\pm}(\mathbf{r}) = 4\pi \sum_{l,m} i^l e^{\pm i \Delta_l} Y_{lm}(\Omega_{\mathbf{r}}) Y_{lm}^*(\Omega_{\mathbf{k}}) \varphi_{kl}(r), \quad (2.1.3)$$

Здесь  $\varphi_{kl}(r)$  это регулярное в нуле решение радиальной части уравнения (2.1.2) с асимптотикой на бесконечности

$$\varphi_{kl}(r)|_{r \rightarrow \infty} = \frac{1}{kr} \sin \left( kr - \frac{\pi l}{2} + \frac{Z}{k} \ln 2kr + \Delta_l \right), \quad (2.1.4)$$

где  $Z$  - заряд остаточного иона, образовавшегося после ионизации,  $\Delta_l$  - сдвиг фазы волновой функции в поле этого иона, включая кулоновскую фазу рассеяния. Сферические гармоники определяются сферическими координатами векторов  $\mathbf{r}$  и  $\mathbf{k}$ : телесными углами  $\Omega_{\mathbf{r}} = (\theta_{\mathbf{r}}, \varphi_{\mathbf{r}})$  и  $\Omega_{\mathbf{k}} = (\theta_{\mathbf{k}}, \varphi_{\mathbf{k}})$ .

Для записи решения неоднородного уравнения (2.1.1) воспользуемся функцией Грина гамильтониана  $\hat{H}_0$ :

$$\hat{H}_0 G_{\mathbf{k}}^{\pm}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \quad (2.1.5)$$

ее также можно представить в виде ряда по сферическим гармоникам

$$G_{\mathbf{k}}^{\pm}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{l,m} G_{kl}^{\pm}(r, r') Y_{lm}(\Omega_{\mathbf{r}}) Y_{lm}^*(\Omega_{\mathbf{r}'}). \quad (2.1.6)$$

Теперь можно с помощью этой функции Грина записать интегральное уравнение, решением которого является решение неоднородного уравнения Шредингера (2.1.1)

$$\Phi_{\mathbf{k}}^{\pm}(\mathbf{r}, \vec{R}) = \Psi_{\mathbf{k}}^{\pm}(\mathbf{r}) - \sum_{j=1}^N \int_{V_{\infty}} G_{\mathbf{k}}^{\pm}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') V_j(|\mathbf{r}' - \mathbf{R}_j|) \Phi_{\mathbf{k}}^{\pm}(\mathbf{r}', \vec{R}) d\mathbf{r}'. \quad (2.1.7)$$

Для дальнейших преобразований необходимо записать явный вид радиальной части функции Грина (2.1.5) [12]:

$$G_{kl}^{\pm}(r, r') = 2k \begin{cases} \varphi_{kl}(r) \chi_{kl}^{\pm}(r'), & r < r' \\ \varphi_{kl}(r') \chi_{kl}^{\pm}(r), & r > r'. \end{cases} \quad (2.1.8)$$

В этом выражении множитель  $2k$  выбран в соответствии с асимптотикой (2.1.4), а  $\chi_{kl}^{\pm}(r) = \pm i\varphi_{kl}(r) - \chi_{kl}(r)$  является линейной комбинацией регулярного в нуле  $\varphi_{kl}(r)$  и нерегулярного  $\chi_{kl}(r)$  решений радиального уравнения (2.1.2). Асимптотика нерегулярного решения:

$$\chi_{kl}^{\pm}(r)|_{r \rightarrow \infty} = -\frac{1}{kr} \cos\left(kr - \frac{\pi l}{2} + \frac{Z}{k} \ln 2kr + \Delta_l\right). \quad (2.1.9)$$

Более подробно вопрос получения регулярного и нерегулярного решений будет обсуждаться в разделе 3.2.

Еще раз отметим, что уравнение (2.1.7) является интегральным. А.С. Балтенковым с соавторами в работе [2] был предложен метод упрощенного получения решения уравнения (2.1.7). Мы опишем этот метод в следующем разделе.

## 2.2. Применение метода псевдопотенциалов

Рассмотрим асимптотическое поведение решения при  $r \rightarrow \infty$  и попробуем построить такое упрощенное решение, которое будет решением однородного уравнения (2.1.2) в области между атомами, будет совпадать

с решением уравнения (2.1.7) на бесконечности и будет удовлетворять граничным условиям на поверхностях атомных сфер. Волновые функции  $\Phi_{\mathbf{k}}^{\pm}(\mathbf{r})$  при  $r \rightarrow \infty$  содержат в себе сферические волны с центром в начале координат (где расположен ионизуемый атом) и  $N$  сферических волн с центрами на атомах-рассеивателях - эти волны соответствуют многоцентровому рассеянию электрона на атомах молекулы.

Ранее мы уже делали важное допущение о размерах потенциалов  $V_j(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_j|)$ . Потенциалы атомов-рассеивателей представляют собой сферы радиусов  $\rho_j$ . Тогда область интегрирования в (2.1.2) распадется на  $N$  сфер радиусов  $\rho_j$ .

Запишем асимптотический вид функции Грина (2.1.5) [12]:

$$G_{\mathbf{k}}^{\pm}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \Big|_{r \rightarrow \infty} = \frac{e^{\pm i \left( kr + \frac{Z}{k} \ln 2kr \right)}}{2\pi r} \Psi_{\pm \mathbf{k}'}^{\mp*}(\mathbf{r}), \quad (2.2.10)$$

где  $\mathbf{k}' = k\mathbf{r}'/r'$ . Тогда асимптотическое поведение второго слагаемого в (2.1.7) на бесконечности записывается следующим образом

$$\begin{aligned} \sum_{j=1}^N \int_{V_{\infty}} G_{\mathbf{k}}^{\pm}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') V_j(|\mathbf{r}' - \mathbf{R}_j|) \Phi_{\mathbf{k}}^{\pm}(\mathbf{r}', \vec{R}) d\mathbf{r}' \Big|_{r \rightarrow \infty} = \\ = \frac{e^{\pm i \left( kr + \frac{Z}{k} \ln 2kr \right)}}{2\pi r} \sum_{j=1}^N \int_{V_{\infty}} \Psi_{\pm \mathbf{k}'}^{\mp*}(\mathbf{r}') V_j(|\mathbf{r}' - \mathbf{R}_j|) \Phi_{\mathbf{k}}^{\pm}(\mathbf{r}', \vec{R}) d\mathbf{r}'. \end{aligned} \quad (2.2.11)$$

Теперь ограничим энергетический диапазон применимости метода псевдопотенциалов. Если энергия фотоэлектрона невелика, то в асимптотике на бесконечности волновой функции  $\Phi_{\mathbf{k}}^{\pm}(\mathbf{r})$  будут лишь  $s$ -волны в сферических волнах после рассеяния на атомах-рассеивателях. В низкоэнергетическом приближении длина волны де Бройля фотоэлектрона должна превосходить размеры атомов-рассеивателей  $2\pi/k \gg \rho_j$ . Тогда подынтегральная функция в формуле (2.2.11) асимптотически представляет собой произведение локализованной возле  $\mathbf{R}_j$  функции  $V_j(|\mathbf{r}' - \mathbf{R}_j|)$ , быстро меняющейся волновой функции  $\Phi_{\mathbf{k}}^{\pm}(\mathbf{r}', \vec{R})$  и плавно

меняющейся в зависимости от  $\mathbf{r}'$  функции  $\Psi_{\pm\mathbf{k}'}^{\mp*}(\mathbf{r}')$ , которую можно вынести из-под знака интеграла в (2.2.11), взяв ее значение в  $\mathbf{R}_j$ :

$$\begin{aligned}
& \frac{e^{\pm i\left(kr + \frac{Z}{k} \ln 2kr\right)}}{2\pi r} \sum_{j=1}^N \int_{V^\infty} \Psi_{\pm\mathbf{k}'}^{\mp*}(\mathbf{r}') V_j(|\mathbf{r}' - \mathbf{R}_j|) \Phi_{\mathbf{k}}^\pm(\mathbf{r}', \vec{R}) d\mathbf{r}' \approx \\
& \approx \frac{e^{\pm i\left(kr + \frac{Z}{k} \ln 2kr\right)}}{2\pi r} \sum_{j=1}^N \Psi_{\pm\mathbf{k}'}^{\mp*}(\mathbf{R}_j) \int_{V^\infty} V_j(|\mathbf{r}' - \mathbf{R}_j|) \Phi_{\mathbf{k}}^\pm(\mathbf{r}', \vec{R}) d\mathbf{r}' = \\
& = \sum_{j=1}^N \left[ \int_{V^\infty} V_j(|\mathbf{r}' - \mathbf{R}_j|) \Phi_{\mathbf{k}}^\pm(\mathbf{r}', \vec{R}) d\mathbf{r}' \right] G_{\mathbf{k}}^\pm(\mathbf{r}, \mathbf{R}_j) \Big|_{r \rightarrow \infty}. \quad (2.2.12)
\end{aligned}$$

Для расчета интеграла необходимо получить волновую функцию  $\Phi_{\mathbf{k}}^\pm(\mathbf{r}, \vec{R})$  и знать потенциалы  $V_j(|\mathbf{r}' - \mathbf{R}_j|)$ . Интегрирования можно избежать, если произвести замену потенциалов рассеивателей на  $\delta$ -образные псевдопотенциалы:

$$\Phi_{\mathbf{k}}^\pm(\mathbf{r}', \vec{R}) V_j(|\mathbf{r}' - \mathbf{R}_j|) \rightarrow C_j^\pm(\mathbf{k}) \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{R}_j), \quad (2.2.13)$$

где коэффициенты  $C_j^\pm(\mathbf{k})$  можно получить, решая задачу о рассеянии электрона на молекулярном ионе. Ограничившись малыми энергиями фотоэлектрона, мы обеспечили доминирующий вклад s-волны в рассеяние фотоэлектрона на атомах-рассеивателях. Как было рассмотрено в главе 1, рассмотрение только лишь s-волны в задаче рассеяния на потенциале нулевого радиуса сводится к замене рассеивающего потенциала на  $\delta$ -функцию.

С помощью такой замены можно заменить интегральное уравнение (2.1.7) для волновой функции  $\Phi_{\mathbf{k}}^\pm(\mathbf{r}, \vec{R})$  следующей более простой формулой

$$\Phi_{\mathbf{k}}^\pm(\mathbf{r}, \vec{R}) = \Psi_{\mathbf{k}}^\pm(\mathbf{r}) + \sum_{j=1}^N C_j^\pm(\mathbf{k}) G_{\mathbf{k}}^\pm(\mathbf{r}, \mathbf{R}_j). \quad (2.2.14)$$

Теперь задача нахождения электрона в непрерывном спектре молекулы сводится к получению коэффициентов  $C_j^\pm(\mathbf{k})$ . Для этого

рассмотрим упругое рассеяние электрона на положительно заряженном молекулярном ионе. Соответствующая волновая функция фотоэлектрона  $\Phi_{\mathbf{k}}^{\pm}(\mathbf{r}, \vec{R})$  должна удовлетворять граничным условиям на поверхностях сфер атомов-рассеивателей. Для расчета матричного элемента фотоионизации глубокой оболочки нужно знать правильную волновую функцию фотоэлектрона в области локализации его первоначального связанного состояния. Поэтому граничные условия на поверхностях сфер можно заменить эквивалентными, но поставленными на центрах атомов-рассеивателей - именно это и происходит при замене потенциалов рассеивателей на псевдопотенциалы.

После подстановки (2.2.13) в неоднородное уравнение Шредингера (2.1.1) задача рассеяния электрона на положительно заряженном молекулярном ионе принимает вид

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta + V(r) - k^2\right) \Phi_{\mathbf{k}}^+(\mathbf{r}, \vec{R}) = \sum_{j=1}^N C_j^+(\mathbf{k}) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j). \quad (2.2.15)$$

Как показано в [9], общее решение уравнения (2.2.15) должно удовлетворять следующим условиям:

$$\Phi_{\mathbf{k}}^+(\mathbf{r}, \vec{R}) \Big|_{\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{R}_j} \rightarrow \lambda_j \left( \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_j|} + k \cot \delta_0^j \right), \quad (2.2.16)$$

где  $\lambda_j$  - некоторые константы, а  $\delta_0^j$  - сдвиги фаз s-волн при рассеянии на атоме-рассеивателе  $j$ . Тогда, для определения коэффициентов  $C_j^{\pm}(\mathbf{k})$  можно получить систему  $N$  алгебраических уравнений:

$$2\pi f_0^j \Psi_{\mathbf{k}}^+(\mathbf{R}_j) = C_j^+(\mathbf{k}) - 2\pi f_0^j \sum_{i \neq j}^N C_i^+(\mathbf{k}) G_{\mathbf{k}}^+(\mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j) \quad (2.2.17a)$$

$$f_0^j = \frac{e^{2i\delta_0^j} - 1}{2ik}, \quad (2.2.17b)$$

где  $f_0^j$  - амплитуда рассеяния s-волны на атоме-рассеивателе  $j$ .

Из полученной системы уравнений (2.2.17a) видно, что значения каждого из коэффициентов  $C_j^{\pm}(\mathbf{k})$  зависят от положения всех

атомов-рассеивателей, поэтому автоматически учитывается эффект множественного рассеяния фотоэлектрона.

### 2.3. Угловое распределение фотоэлектронов при ионизации фиксированных в пространстве молекул

В предыдущем разделе были получены уравнения (2.2.17а) для коэффициентов  $C_j^\pm(\mathbf{k})$ , определяющих линейную комбинацию функций Грина  $G_{\mathbf{k}}^+(\mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j)$  в волновой функции (2.2.14) электрона непрерывного спектра во всем пространстве. Дифференциальное сечение фотоионизации молекулы в первом порядке теории возмущений для взаимодействия с полем излучения в электрическом дипольном приближении (E1) определяется формулой [13]:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{k\omega}{2\pi c} \left| \int_{V^\infty} \Phi_{\mathbf{k}}^{-*}(\mathbf{r}, \vec{R})(\mathbf{e} \cdot \mathbf{r})\Phi_0(\mathbf{r}, \vec{R})d\mathbf{r} \right|^2. \quad (2.3.18)$$

В формулу входят скорость света  $c$ , вектор поляризации фотона  $\mathbf{e}$ , энергия фотона  $\omega$ , а также волновые функции электрона дискретного и непрерывного спектра  $\Phi_0(\mathbf{r}, \vec{R})$  и  $\Phi_{\mathbf{k}}^{-*}(\mathbf{r}, \vec{R})$  соответственно. Волновую функцию непрерывного спектра можно получить с помощью изложенного в предыдущем разделе метода.

В этой работе мы исследуем фотоионизацию К оболочки двухатомной молекулы. Вообще, волновая функция глубоко лежащего связанного состояния электрона локализована вблизи ионизируемого атома, расположенного в центре координат. Размер этой области по порядку величины составляет  $\sim U_{nl}^{-1/2}$ ,  $U_{nl}$  - потенциал ионизации электрона из  $nl$  подоболочки. Поэтому мы пренебрегаем влиянием атомов-рассеивателей на связанное состояние электрона и считаем его начальной волновую функцию атомной

$$\Phi_0(\mathbf{r}, \vec{R}) = \varphi_{nl}(r)Y_{lm}(\Omega_{\mathbf{r}}). \quad (2.3.19)$$

Волновая функция фотоэлектрона в непрерывном спектре  $\Phi_{\mathbf{k}}^-(\mathbf{r}, \vec{R})$  связана с волновой функцией  $\Phi_{\mathbf{k}}^+(\mathbf{r}, \vec{R})$ , описывающей рассеяние электрона на молекулярном ионе, соотношением  $\Phi_{\mathbf{k}}^+(\mathbf{r}, \vec{R}) = \Phi_{-\mathbf{k}}^{-*}(\mathbf{r}, \vec{R})$  [11]. Поэтому

коэффициенты при функциях Грина (2.2.14) также связаны схожим соотношением  $C_j^{-*}(-\mathbf{k}) = C_j^+(\mathbf{k})$ .

Согласно дипольным правилам отбора возможны переходы электрона из состояния с орбитальным моментом  $l$  в состояния с моментами  $l \pm 1$ , поэтому в интеграле (2.3.18) сохранятся только соответствующие члены парциального ряда волновой функции непрерывного спектра (2.2.14), (2.1.3). Учтем парциальный ряд для функции Грина (2.1.6) и вид радиальной части функции Грина (2.1.8) и рассмотрим радиальную часть волновой функции непрерывного спектра с орбитальным моментом  $l \pm 1$  и проекцией  $m$ . Для этого спроектируем полную волновую функцию фотоэлектрона на соответствующую сферическую гармонику:

$$\begin{aligned} \int_{V^\infty} \Phi_{\mathbf{k}}^-(\mathbf{r}, \vec{R}) Y_{l\pm 1 m}^*(\Omega_{\mathbf{r}}) d\Omega_{\mathbf{r}} &= \\ &= 4\pi i^{l\pm 1} e^{-\Delta_{l\pm 1}} Y_{l\pm 1 m}^*(\Omega_{\mathbf{k}}) \varphi_{kl\pm 1}(r) + \sum_{j=1}^N C_j^-(\mathbf{k}) G_{kl\pm 1}^-(r, R_j) Y_{l\pm 1 m}^*(\Omega_{\mathbf{R}_j}) = \\ &= D_{l\pm 1}(\mathbf{k}, \vec{R}) \varphi_{kl\pm 1}(r). \end{aligned} \quad (2.3.20)$$

Радиальная часть волновой функции непрерывного спектра ионизованного электрона в молекуле отличается от радиальной части волновой функции в непрерывном спектре изолированного атома множителем  $D_{l\pm 1}(\mathbf{k}, \vec{R})$ , который характеризует взаимодействие электрона с атомами-рассеивателями. Приведем этот множитель полностью

$$D_{l\pm 1}(\mathbf{k}, \vec{R}) = 4\pi i^{l\pm 1} e^{-\Delta_{l\pm 1}} Y_{l\pm 1 m}^*(\Omega_{\mathbf{k}}) + 2k \sum_{j=1}^N C_j^-(\mathbf{k}) \chi_{kl\pm 1}^-(R_j) Y_{l\pm 1 m}^*(\Omega_{\mathbf{R}_j}). \quad (2.3.21)$$

Используя полученные формулы, перепишем амплитуду

фотоионизации (2.3.18)

$$\begin{aligned}
W_{nl \rightarrow \varepsilon l \pm 1} &= \int_{V^\infty} \Phi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}, \vec{R})(\mathbf{e} \cdot \mathbf{r}) \Phi_0(\mathbf{r}, \vec{R}) d\mathbf{r} = \\
&= 4\pi \sum_{l', m'} d_{l' m'} \left( (-i)^{l'} e^{i\Delta_{l'}} Y_{l' m'}(\Omega_{\mathbf{k}}) + \frac{k}{2\pi} \sum_{j=1}^N C_j^+(-\mathbf{k}) \chi_{kl'}^+(R_j) Y_{l' m'}(\Omega_{\mathbf{R}_j}) \right),
\end{aligned} \tag{2.3.22}$$

где  $d_{l' m'}$  является дипольным матричным элементом для изолированного атома

$$d_{l' m'} = \int_{V^\infty} \varphi_{kl'}(r) Y_{l' m'}^*(\Omega_{\mathbf{r}})(\mathbf{e} \cdot \mathbf{r}) \varphi_{nl}(r) Y_{lm}(\Omega_{\mathbf{r}}) d\mathbf{r}. \tag{2.3.23}$$

Таким образом, мы получили все необходимые формулы для расчета дифференциального сечения фотоионизации молекулы, состоящей из  $(N + 1)$  атома. Заметим, что при выводе формул предполагалось фиксированное в пространстве положение молекулы. Современные способы детектирования частиц в экспериментах позволяют определять положение молекулы до ионизации по регистрации фотоэлектронов и фрагментов молекулярных ионов отдачи на совпадения. В приближении быстрой аксиальной отдачи, направления отдачи ионного фрагмента молекулы и фотоэлектрона определяют ориентацию молекулы до диссоциации (в указанном приближении молекула не успевает повернуться и изменить свое положение до диссоциации). Такие эксперименты проводятся с помощью реакционных микроскопов (reaction microscope) (см. подробнее [20, 25]).

### 3. Применение метода к молекуле CO

Для проверки метода мы берем простой случай фотоионизации  $1s$  электрона атома углерода молекулы CO. Этот процесс был рассмотрен методом псевдопотенциала в работах [2, 3] в упрощающем предположении свободного движения электрона перед его перерассеянием на атоме кислорода. Имеются также экспериментальные данные по этому процессу [21].

#### 3.1. Амплитуда фотоионизации двухатомной молекулы

Нам уже известен способ получения волновой функции фотоэлектрона в непрерывном спектре - нужно найти решение системы алгебраических уравнений (2.2.17a). В случае двухатомной молекулы система переходит в одно уравнение

$$C_j^+(\mathbf{k}) = 2\pi f_0^j \Psi_{\mathbf{k}}^+(\mathbf{R}_j). \quad (3.1.1)$$

Амплитуда фотоионизации (2.3.22) из K-оболочки атома двухатомной молекулы принимает простой вид

$$W_{nl \rightarrow \varepsilon l \pm 1} = r_{sp} \sqrt{4\pi} \left( -ie^{i\Delta_1} (\mathbf{e} \cdot \mathbf{n}) + \frac{k}{2\pi} C_j^+(-\mathbf{k}) \chi_{k1}^+(R_j) (\mathbf{e} \cdot \boldsymbol{\rho}) \right), \quad (3.1.2a)$$

$$r_{sp} = \int_0^{\infty} \varphi_{k1}(r) r \varphi_{1s}(r) r^2 dr, \quad (3.1.2b)$$

где присутствуют единичные вектора  $\mathbf{n} = \mathbf{k}/k$ ,  $\boldsymbol{\rho} = \mathbf{R}_j/R_j$ . Окончательно, дифференциальное сечение фотоионизации  $1s$  электрона из атома углерода

в молекуле CO

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{2\omega}{ck} r_{sp}^2 |(\mathbf{e} \cdot \mathbf{k}) + H_1(\mathbf{k}, \mathbf{R}_j)(\mathbf{e} \cdot \boldsymbol{\rho})|^2, \quad (3.1.3a)$$

$$H_1(\mathbf{k}, \mathbf{R}_j) = ie^{-i\Delta_1} f_0^j k^2 \chi_{k1}^+(\mathbf{R}_j) \Psi_{-\mathbf{k}}^+(\mathbf{R}_j). \quad (3.1.3b)$$

Обсудим полученную формулу (3.1.3a). Во-первых, она представляет собой произведение двух множителей: первый является радиальным матричным элементом (3.1.2b) в изолированном атоме и зависит от начального состояния электрона, второй определяет форму углового распределения и зависит только от состояния фотоэлектрона в непрерывном спектре. Второй множитель называется структурной функцией [2]

$$S(\mathbf{k}) = |(\mathbf{e} \cdot \mathbf{k}) + H_1(\mathbf{k}, \mathbf{R}_j)(\mathbf{e} \cdot \boldsymbol{\rho})|^2. \quad (3.1.4)$$

Во-вторых, структурная функция является суммой двух слагаемых: первое описывает фотоионизацию изолированного атома, второе соответствует перерасеянию фотоэлектрона на втором атоме. Если исключить второй атом из рассмотрения, то после удаления второго слагаемого мы получим формулу для дифференциального сечения фотоионизации  $1s$  подболочки изолированного атома углерода [15].

Исследование структурной функции представляет основной интерес, так как именно она определяет вид углового распределения фотоэлектронов. Она зависит от положения атома-рассеивателя  $\mathbf{R}_j$ , амплитуды рассеяния  $s$ -волны  $f_0^j$  на нем, и регулярной и нерегулярной радиальной волновой функции фотоэлектрона в непрерывном спектре ионизируемого атома. Расстояние между ядрами в молекуле CO известно и  $R_j = 2.13$  а. е., амплитуда рассеяния на нейтральном атоме кислорода может быть получена, например, с помощью метода Хартри-Фока [14]. Остается выбрать регулярные (2.1.4) и нерегулярные (2.1.9) радиальные волновые функции  $\varphi_{kl}(r)$  и  $\chi_{k1}(r)$ , а также радиальную волновую функцию связанного состояния  $\varphi_{1s}(r)$ .

### 3.2. Радиальные волновые функции

Выбор радиальных волновых функций существенно влияет на форму структурной функции  $S(\mathbf{k})$ , поэтому важно рассмотреть несколько вариантов и сравнить их между собой.

Радиальную регулярную волновую функцию можно записать в форме

$$\varphi(r) = \frac{P(r)}{r}, \quad (3.2.5)$$

где  $P(r)$  является решением радиального уравнения Шрёдингера

$$\left( \frac{d^2}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} - V(r) + E \right) P(r) = 0. \quad (3.2.6)$$

Это уравнение подходит и для дискретного спектра ( $E < 0$ ), и для непрерывного ( $E > 0$ ), и его решение зависит от вида потенциала  $V(r)$ . В нашей задаче этот потенциал соответствует потенциалу остаточного иона углерода в случае фотоэлектрона (непрерывный спектр) и внутриатомному потенциалу углерода в случае  $1s$  электрона.

Какими должны быть эти волновые функции в форме  $P$ -функций? Для дискретного спектра

$$\int_0^{\infty} P_{nl}^2(r) dr = 1.$$

Для непрерывного спектра волновые функции зависят от выбора нормировки. В нашей работе принята нормировка  $R$ -функций (2.1.4), поэтому для регулярной  $P$ -функции

$$\lim_{r \rightarrow \infty} P_{kl}(r) = \frac{1}{k} \sin \left( kr - \frac{\pi l}{2} + \frac{Z}{k} \ln 2kr + \Delta_l \right),$$

где  $Z$  - электрический заряд, создающий поле ( $Z = +1$  для однократно заряженного иона), а  $\Delta_l$  - фаза рассеяния (включая кулоновскую фазу) волны с орбитальным моментом  $l$ , зависящая от потенциала  $V(r)$ . Обсудим выбор этого потенциала.

### 3.3. Плосковолновое приближение

Самый простой случай: фотоэлектрон после ионизации из  $1s$  подболочки углерода не чувствует на себе влияние потенциала остаточного иона углерода и движется как свободная частица, поэтому  $V(r) = 0$ . Это плосковолновое приближение является сильным упрощением, которое, тем не менее, часто используется в атомной физике. В частности оно использовалось для нашей задачи в работах А. С. Балтенкова с соавторами [2, 3].

Соответствующие этому случаю регулярные и нерегулярные решения уравнения (3.2.6) хорошо известны. В виде  $R$ -функций это сферические функции Бесселя  $j_l(kr)$  и Неймана  $n_l(kr)$  соответственно. При этом фазы рассеяния  $\Delta_l(k) = 0$ . Соответствующее парциальное разложение (2.1.3) особенно просто - это разложение плоской волны

$$\Psi_{\mathbf{k}}^+(\mathbf{r}) = 4\pi \sum_{lm} i^l j_l(kr) Y_{lm}^*(\theta_{\mathbf{k}}, \varphi_{\mathbf{k}}) Y_{lm}(\theta_{\mathbf{r}}, \varphi_{\mathbf{r}}) = e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})}.$$

Свойства сферических функций Бесселя хорошо изучены [17], более того, они выражаются через элементарные функции.

### 3.4. Кулоновское приближение

После фотоионизации суммарный заряд иона углерода становится  $Z = +1$ . Тогда на фотоэлектрон будет действовать кулоновский потенциал

$$V(r) = \frac{1}{r}.$$

Решения уравнения (3.2.6) также известны - это специальные регулярная и нерегулярная кулоновские функции. Введя параметры  $\gamma = -1/k$ ,  $\rho = kr$ ,  $P$ -решения записываются формально как  $F_l(\gamma, \rho)$ ,  $G_l(\gamma, \rho)$ . Эти решения выражаются через гипергеометрические функции [16]. Кулоновские функции подставляются в парциальный ряд (2.1.3) и в радиальную функцию Грина (2.1.8).

Свойства кулоновских функций также хорошо известны и описаны, например, в [17].

### 3.5. Приближение локального потенциала Германа-Скиллмана

На самом деле эффективный потенциал, действующий на фотоэлектрон, выглядит более сложным образом. В пределах иона углерода он отличается от кулоновского за счет экранировки заряда оставшимися атомными электронами, а на бесконечности совпадает с кулоновским. Формально такой потенциал можно представить как

$$V(r) = \begin{cases} Z_{\text{eff}}(r)/r, & r < R_{\text{at}} \\ 1/r, & r > R_{\text{at}}, \end{cases} \quad (3.5.7)$$

где мы ввели  $R_{\text{at}}$  - характерный атомный радиус, на котором экранировка заряда пропадает.

Для определения атомного потенциала часто применяется метод самосогласованного поля Хартри-Фока, в котором потенциал получается нелокальным из-за обменного взаимодействия, появляющегося при учете принципа Паули и построении антисимметричной волновой функции системы электронов. Однако, введя в рассмотрение плотность распределения заряда в атомных оболочках  $\rho(r)$  (подробнее см. [18]), нелокальное обменное взаимодействие можно приближенно представить в виде локального потенциала

$$V_{\text{ex}}(r) = -6 \left( \frac{3}{8\pi} |\rho(r)| \right)^{1/3}. \quad (3.5.8)$$

Метод Хартри-Фока с таким локализованным обменным потенциалом называется методом Хартри-Фока-Слэтера. В потенциале (3.5.7) мы уже обозначили кулоновскую асимптотику, начинающуюся с некоторого расстояния  $R_{\text{at}}$ . Метод Хартри-Фока-Слэтера с потенциалом вида (3.5.7) известен как приближение Германа-Скиллмана [18], которое применяется в случаях, где высокая точность расчетов не требуется [25].

Зная потенциал  $V(r)$ , можно численно получить регулярное и нерегулярное решения уравнения Шредингера (3.2.6) для непрерывного спектра. Эти решения имеют асимптотики (2.1.4), (2.1.9). В нашем распоряжении был набор программ на языке Fortran для расчета

регулярного решения и фаз рассеяния  $\delta_l$ , однако программы для поиска нерегулярного решения в доступных общих библиотеках программ мы не нашли. Кратко опишем реализованную нами процедуру поиска нерегулярного решения.

В области  $r > R_{\text{at}}$  нерегулярное решение  $\chi_{kl}(r)$  представляется в виде линейной комбинации кулоновских волновых функций

$$\chi_{kl}(r > R_{\text{at}}) = CF_l(r) + DG_l(r),$$

а на бесконечности известна асимптотика (2.1.9). Коэффициенты  $C$ ,  $D$  связаны соотношением

$$\frac{C}{D} = -\tan \delta_l(E).$$

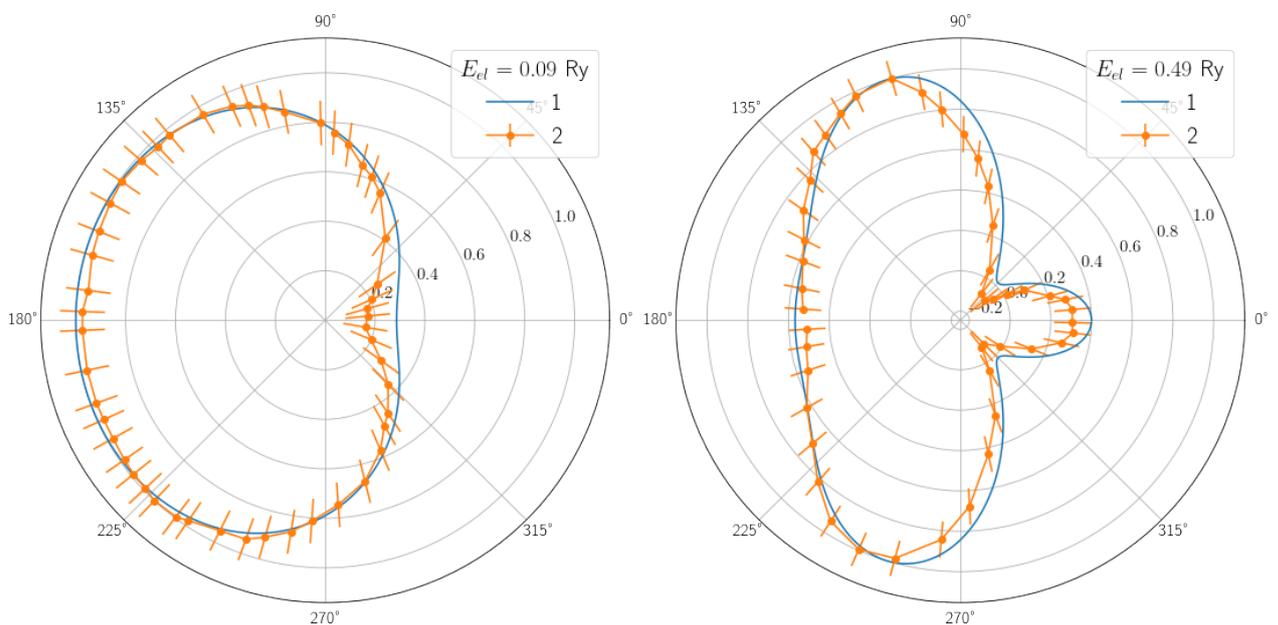
При этом фаза  $\delta_l(E)$  известна из решения регулярного уравнения Шредингера.

Для нахождения нерегулярного решения используется широко применяемый для решения одномерного уравнения Шредингера метод Нумерова. Для него в качестве краевых условий нужны значения функции  $\chi_{kl}(r)$  в двух точках  $r_1$ ,  $r_2$ , которые мы выбираем на достаточно большом расстоянии  $R > R_{\text{at}}$  от центра и последовательно идем по радиальной сетке от некоторого  $r = 0$ , где нерегулярное решение расходится как  $\sim r^{-l-1}$ . Точность метода Нумерова в зависимости от величины шага  $h$  имеет оценку  $O(h^4)$ . Для расчетов мы выбрали шаг по сетке  $h = 0.001$ .

Также можно применить метод Германа-Скиллмана для получения центрального потенциала в нейтральном атоме углерода. Имея этот потенциал, мы можем численно получить решение радиального уравнения Шредингера  $\varphi_{1s}(r)$  для  $1s$  электрона углерода, которое нужно для расчета радиального дипольного матричного элемента (3.1.2b). Для построения потенциала Германа-Скиллмана и нахождения в нем волновых функций дискретных состояний мы использовали программу В. С. Ростовского (1976/1978 [19]).

### 3.6. Сравнение трех приближений

Выше мы обозначили три подхода для выбора радиальных волновых функций. А.С. Балтенковым с соавторами были проведены расчеты структурных функций (3.1.4) для фотоионизации  $1s$  электрона в молекуле CO с использованием плосковолнового приближения. Мы взяли расчеты для двух энергий фотоэлектрона из работы [2] и сравнили наши расчеты в плосковолновом приближении с расчетами [2]. Пример такого сравнения для двух энергий фотоэлектрона показан на (Рис. 3.1).



(a) Энергия фотоэлектрона 0.09 Ry

(b) Энергия фотоэлектрона 0.49 Ry

Рисунок 3.1: Структурные функции  $S(\mathbf{k})$  по 1) нашим расчетам и 2) расчетам [2]. Указанный коридор ошибок для расчетов из работы [2] связан с погрешностью перевода графиков из этой работы.

В выбранной нами геометрии задачи (поляризация фотона параллельна молекулярной оси), атом углерода расположен в центре координат, а атом кислорода находится в направлении угла  $0^\circ$ . Как видно, результаты отлично согласуются между собой. Теперь рассмотрим результаты, полученные нами с использованием различных радиальных волновых функций. Мы провели расчеты структурных функций  $S(\mathbf{k})$  для трех энергий фотоэлектрона:

0.5 Ry (Рис. 3.2), 1 Ry (Рис. 3.3), 1.5 Ry (Рис. 3.4); что соответствует 6.9 эВ, 13.6 эВ и 20.5 эВ.

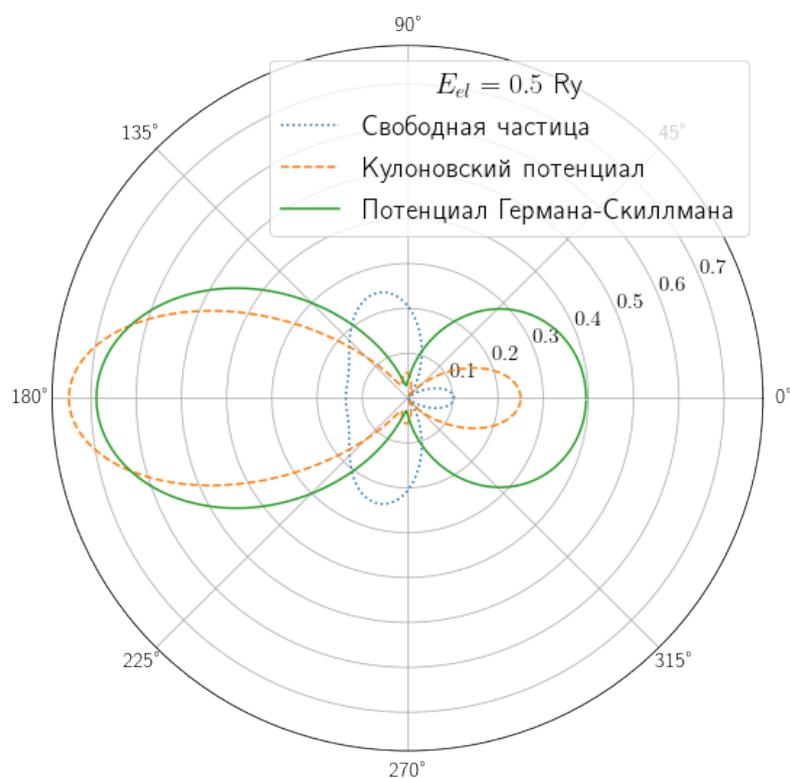


Рисунок 3.2: Структурные функции при энергии фотоэлектрона 0.5 Ry

Структурные функции, полученные в разных приближениях, значительно отличаются друг от друга. С физической точки зрения понятна природа максимума под углом  $180^\circ$  - под этим углом вылетают фотоэлектроны в обратную от атома кислорода сторону. Этот результат получается в модели с использованием потенциала Германа-Скиллмана, в то время как остальные две модели дают противоположное предсказание. С увеличением энергии фотоэлектрона плосковолновое и кулоновское приближение все больше увеличивают долю фотоэлектронов, вылетающих в направлении атома кислорода; эти подходы также показывают наличие малых максимумов в направлениях, перпендикулярных молекулярной оси -  $90^\circ$  и  $270^\circ$ . Распределения симметричны относительно угла  $180^\circ$ .

Уже на данном этапе необходимо обсудить энергетический диапазон

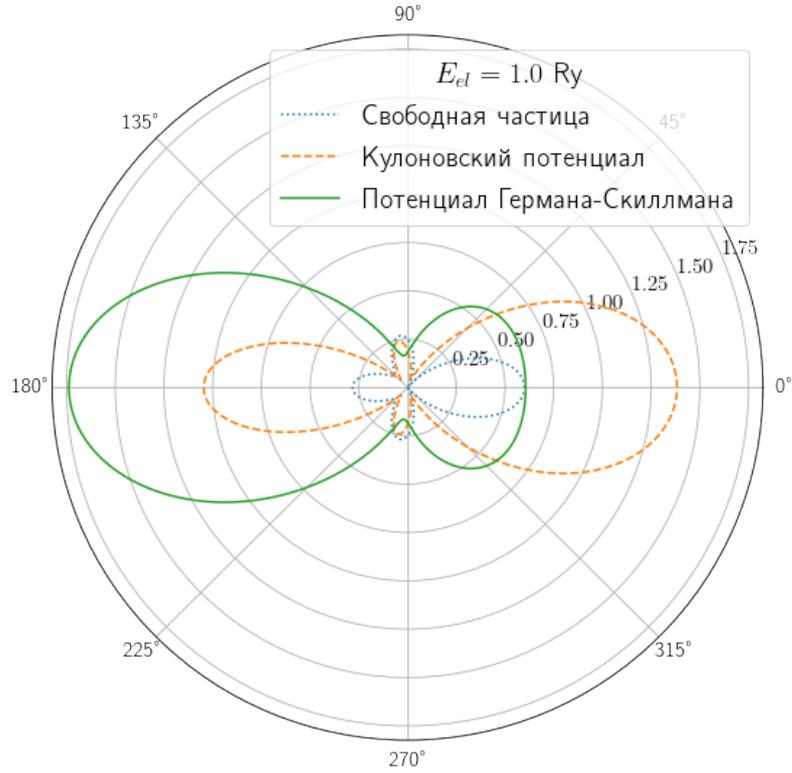


Рисунок 3.3: Структурные функции при энергии фотоэлектрона 1.0 Ry

применимости модели. Нами было сделано предположение, что длина волны де Бройля фотоэлектрона много больше размеров атома рассеивателя:  $2\pi/k \gg \rho_j$ . Хотя мы и заменяем потенциал атома-рассеивателя на  $\delta$ -образный псевдопотенциал, нельзя пренебрегать реальным размером атома. Для оценки в случае атома CO положим  $\rho_j \sim 1$  а.е., тогда  $k \ll 2\pi \approx 6$  а.е.. То есть уже при  $k \sim 1$  а.е. условие применимости модели может начинать нарушаться. В дальнейших расчетах мы остановимся на подходе с потенциалом Германа-Скиллмана, как более физически обоснованного в нашей задаче.

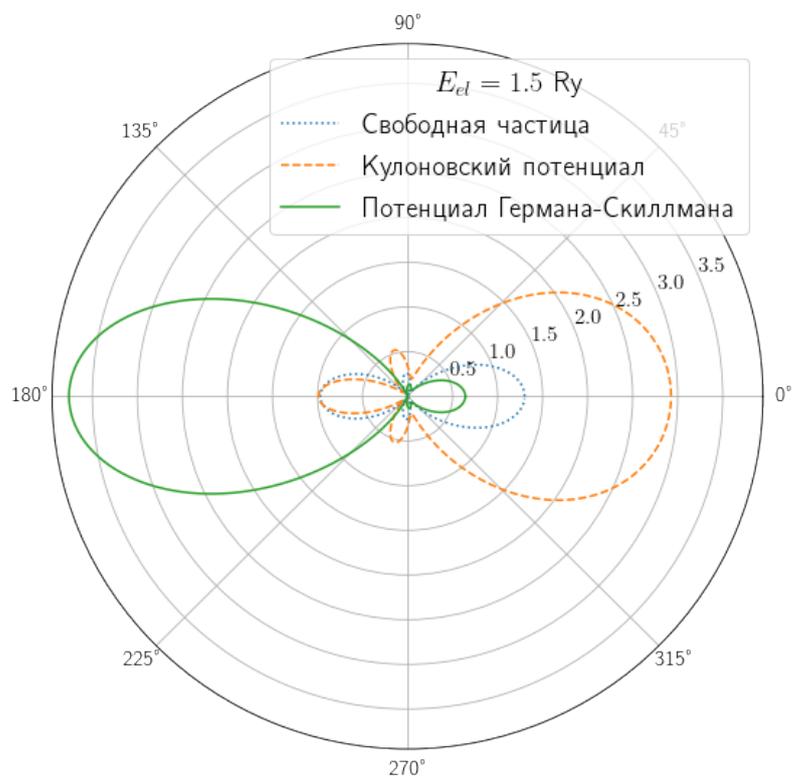


Рисунок 3.4: Структурные функции при энергии фотоэлектрона 1.5 Ry

## 4. Сравнение с экспериментом по фотоионизации молекулы CO

### 4.1. Фиксированные в пространстве молекулы

Интересно сравнить предсказания угловых распределений, полученных в модели псевдопотенциалов, с экспериментальными данными. Насколько нам известно, для фотоионизации К-электронов в молекулах, такого сравнения не проводилось. Для гарантированного попадания в область применимости нашего метода в этом разделе мы ограничиваемся энергией фотоэлектрона 1 Ry (13.6 эВ). Эксперимент по исследованию фотоионизации атома углерода двухатомной молекулы CO в этой области энергий был проведен в 1998 году [21], тогда было получено угловое распределение фотоэлектрона при фиксированном положении молекулы.

Эксперимент проводили с веществом в газообразном состоянии. Фотоэлектроны регистрировались вместе с фрагментами остаточных ионов, направление вылета которых определяло ориентацию оси молекулы в момент фотоионизации (в приближении аксиальной отдачи при быстрой диссоциации). Направление поляризации фотонов выбрано параллельным молекулярной оси - это обеспечило аксиальную симметрию процесса (как и в предыдущей главе, где мы сравнивали теоретические результаты, полученные в разных подходах) и облегчило дальнейший анализ экспериментальных данных. Для сравнения мы выбрали эксперимент с энергией фотона  $E = 304.1$  эВ, что соответствует энергии фотоэлектрона  $E_{el} = 8.2$  эВ. Для сравнения на Рис. 4.1 изображены как экспериментальные данные, так и теоретические предсказания в рамках трех подходов, описанных в разделе 3.2.

Плосковолновое приближение, в котором не учитывается взаимодействие фотоэлектрона с остаточным ионом углерода, не воспроизводит экспериментальные данные, однако два других

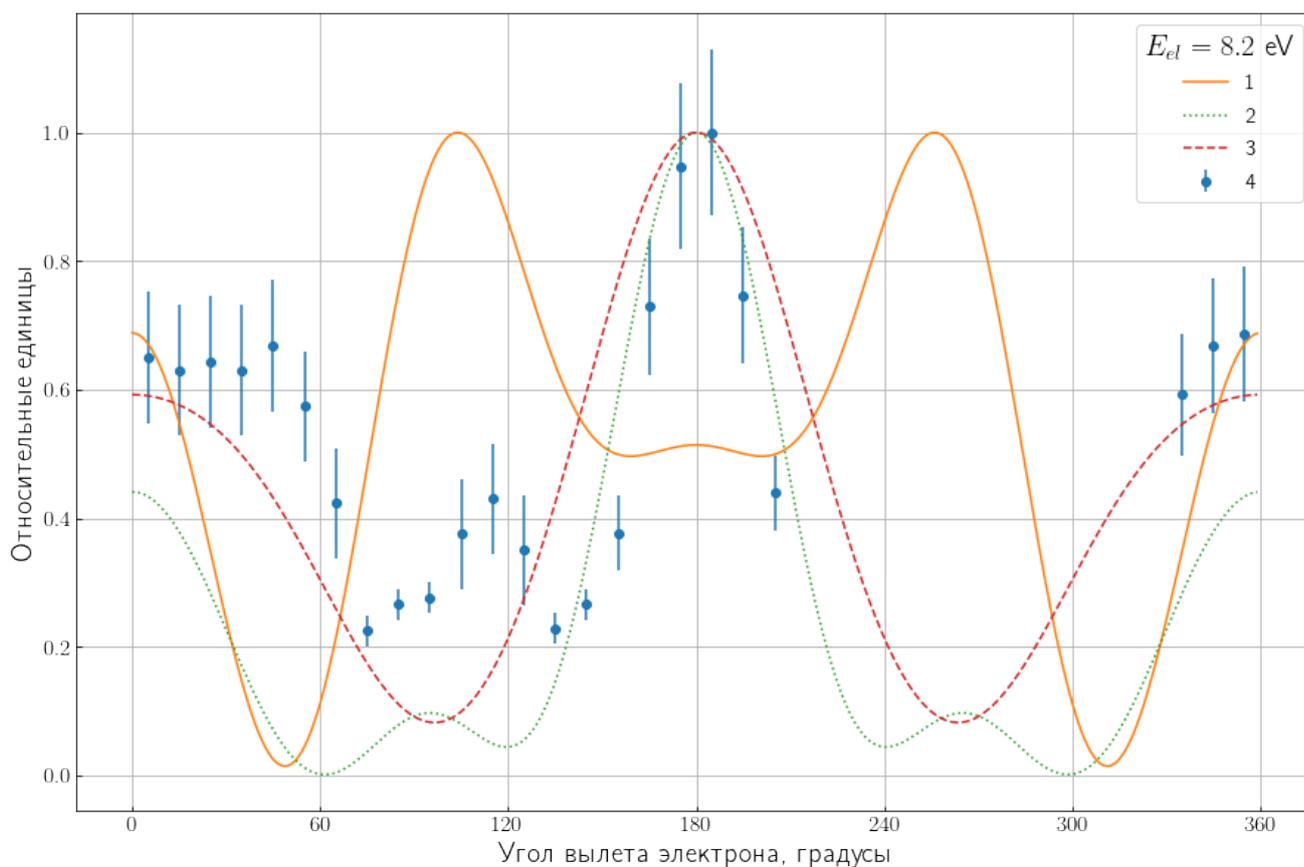


Рисунок 4.1: Угловое распределение фотоэлектронов при фотоионизации  $1s$  подоболочки атома  $C$ . 1) Плоские волны, 2) Кулоновские волновые функции, 3) Решения в потенциале Германа-Скиллмана, 4) Эксперимент Shigemasa, 1998 [21]. Распределения нормированы на единицу в максимуме.

приближения качественно согласуются с ними. И кулоновское приближение, и приближение Германа-Скиллмана воспроизводят максимумы в распределении в окрестности  $0^\circ$ , при этом в диапазоне  $[0^\circ, 30^\circ]$  приближение Германа-Скиллмана делает это лучше. В целом, приближение Германа-Скиллмана больше подходит для описания экспериментальных данных. Однако, локальный максимум в эксперименте около  $120^\circ$  в теории не воспроизводятся - есть небольшой локальный максимум в кулоновском приближении, смещенный к  $100^\circ$ . С учетом погрешностей эксперимента и простоты модели псевдопотенциалов

можно сказать, что ее предсказания качественно совпадают с экспериментальными данными.

#### 4.2. Хаотически ориентированные молекулы

В главе 3 мы подробно описали процедуру получения углового распределения фотоэлектрона при фотоионизации зафиксированной в пространстве молекулы. Однако, до определенного времени не представлялось возможным провести такой эксперимент, и исследовалась только фотоионизация хаотично ориентированных молекул, в которых удавалось получить полное сечение фотоионизации  $\sigma_0$  и параметр анизотропии  $\beta_2$ , характеризующий усредненное по всем возможным ориентациям молекулы угловое распределение фотоэлектронов. Для проверки метода псевдопотенциалов в нашей задаче крайне полезно сравнить его предсказания с экспериментами по фотоионизации хаотически ориентированных молекул.

Обратимся еще раз к выражению (3.1.3а) и для удобства перепишем структурную функцию в виде

$$S(\mathbf{k}) = (\mathbf{e} \cdot \mathbf{k})^2 + 2\text{Re}((\mathbf{e} \cdot \mathbf{k})^* H_1(\mathbf{k}, \mathbf{R})(\mathbf{e} \cdot \rho)) + (\mathbf{e} \cdot \rho)^2 |H_1(\mathbf{k}, \mathbf{R})|^2.$$

Выберем направление оси координат  $z \parallel \mathbf{e}$  и проинтегрируем структурную функцию по полному телесному углу  $\Omega_{\mathbf{R}}$ . После математических преобразований с использованием алгебры углового момента получим

$$\tilde{S}(\mathbf{k}) = \int_{\Omega_{\mathbf{R}}} S(\mathbf{k}) d\Omega_{\mathbf{R}} = S_0(k) (1 + \beta_2(k) P_2(\cos \theta)),$$

где  $\theta$  - угол вылета фотоэлектрона относительно направления линейной поляризации излучения; параметры  $S_0(k)$ ,  $\beta_2(k)$  определяются формулами

$$S_0(k) = \frac{4\pi}{3} k^2 (1 + Ak + Bk^2), \quad (4.2.1a)$$

$$\beta_2(k) = 2 \frac{1 + Ak + Ck^2}{1 + Ak + Bk^2}, \quad (4.2.1b)$$

где коэффициенты  $A$ ,  $B$ ,  $C$  даются выражениями

$$A = 2\text{Re} (f_0\chi_{k1}^+(R)) \varphi_{k1}(R), \quad (4.2.2)$$

$$B = |f_0\chi_{k1}(R)|^2 \sum_l (2l+1) |\varphi_{kl}(R)|^2, \quad (4.2.3)$$

$$C = \frac{1}{5} |f_0\chi_{k1}(R)|^2 \sum_{ll'} i^{l-l'} e^{i(\Delta_l - \Delta_{l'})} (2l+1)(2l'+1) \langle ll'0|20 \rangle^2 \varphi_{kl}(R) \varphi_{kl'}^*(R). \quad (4.2.4)$$

Здесь  $R$  - расстояние от ядра углерода до ядра кислорода, а  $\langle ll'0|20 \rangle$  - коэффициент Клебша-Гордана.

Окончательно выражение для дифференциального сечения фотоионизации хаотически ориентированной молекулы записывается в виде

$$\frac{d\sigma}{d\Omega_{\mathbf{k}}} = \frac{\sigma_0}{4\pi} (1 + \beta_2 P_2(\cos \theta)), \quad (4.2.5)$$

параметр анизотропии  $\beta_2$  определяется по формуле (4.2.1b), а полное сечение  $\sigma_0$  по формуле

$$\sigma_0 = \frac{2\omega k}{3c} r_{sp}^2 (4\pi)^2 (1 + Ak + Bk^2). \quad (4.2.6)$$

В формуле (4.2.6) слагаемые с коэффициентами  $A$ ,  $B$  появляются из-за присутствия второго атома молекулы. Если исключить их, то оставшееся выражение будет совпадать с формулой для полного сечения фотоионизации  $1s$  подболочки изолированного атома углерода.

В качестве источников экспериментальных данных по полному сечению фотоионизации атома С молекулы СО мы обратимся к работам [23] и [24], а также к работе [22], где были проведены расчеты в рамках двух моделей. Первая модель - модель Хартри-Фока с замороженным остовом (frozen-core HF, FCHF) - не учитывает перестройку электронов после образования вакансии на месте фотоэлектрона. Вторая модель - модель Хартри-Фока с релаксировавшим остовом (relaxed-core HF, RCHF) уже учитывает возможные перестройки орбиталей. Применение обеих моделей требует несравненно больших усилий, чем метод псевдопотенциала, особенно при их расширении на многоатомные молекулы.

На рисунке 4.2 проиллюстрированы полные сечения фотоионизации. Как видим, метод псевдопотенциалов дает сильно отличающиеся от всех прочих результаты. Для сравнения также приведено сечение фотоионизации  $1s$  оболочки изолированного атома углерода: соответствующую формулу можно найти, например, в книге [25].

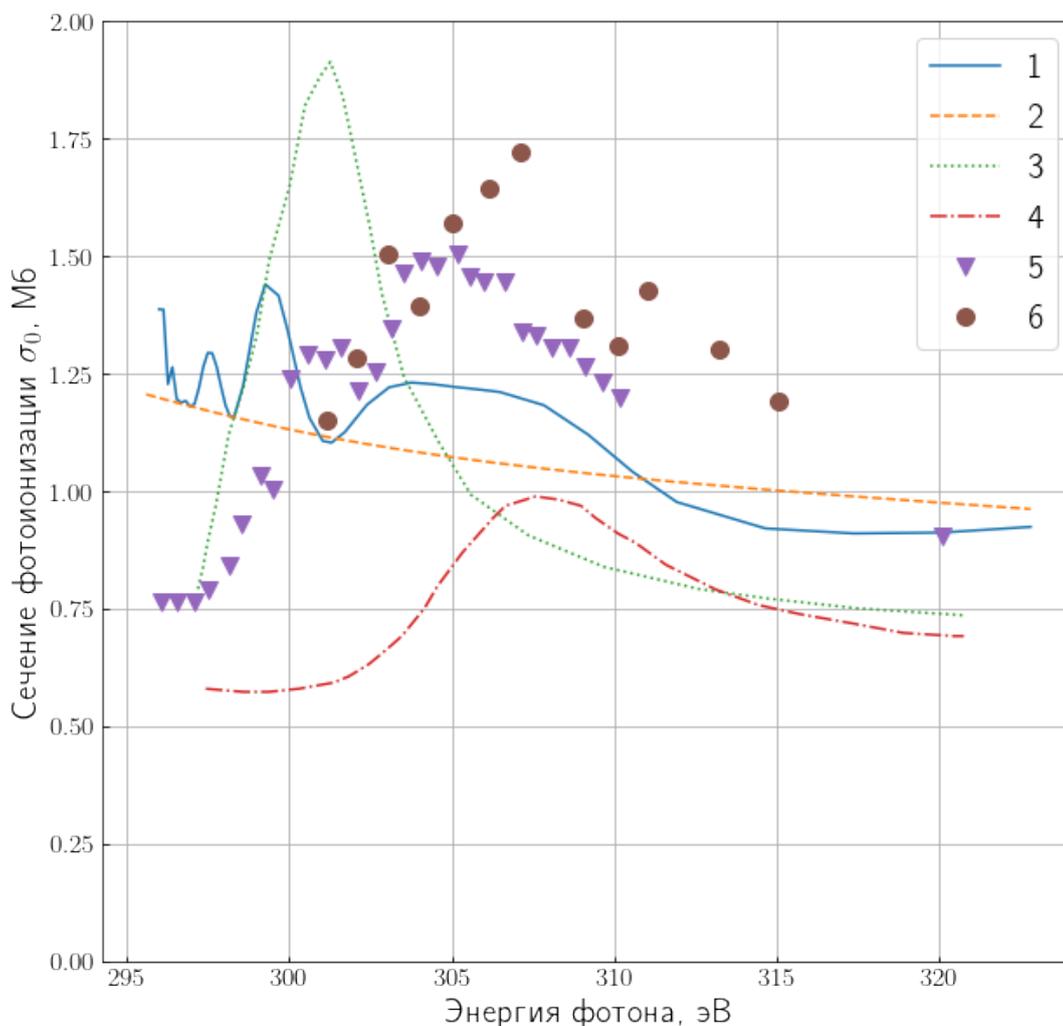


Рисунок 4.2: Полное сечение фотоионизации  $C(1s)$  в молекуле  $CO$ : 1) метод псевдопотенциалов, 2) сечение атомной фотоионизации  $C(1s)$ , 3) расчеты [22] методом FCHF и методом 4) RCHF, 5) экспериментальные данные [23] и 6) [24].

Качественно видно отличие молекулярного сечения фотоионизации от атомного - атомное монотонно спадает в увеличением энергии фотона

(а значит и вылетевшего фотоэлектрона), в то время как молекулярное сечение демонстрирует резонанс в разных моделях в интервале между 300 и 310 эВ, что соответствует области энергий фотоэлектрона до 1 Ry. Этот резонанс появляется из-за влияния атома-рассеивателя на фотоэлектрон. Ни одна из теоретических моделей не воспроизводит эксперимент с достаточной точностью.

Результаты, полученные с помощью метода псевдопотенциалов, противоречивы. В области около 305 эВ присутствует основной резонанс, который свидетельствуют о влиянии атома кислорода на сечение; а при низких энергиях проявляются несколько дополнительных резонансов. Также наблюдается общий тренд, схожий с поведением атомного сечения - уменьшение его величины с ростом энергии фотона. Однако, при энергиях, стремящихся к нулю, сечение полученное методом псевдопотенциалов начинает расходиться.

Прямой анализ формул (4.2.2), (4.2.3) показывает, что коэффициенты  $A$  и  $B$  неограниченно растут при стремлении импульса к нулю, а следовательно и энергии. Это связано с присутствием в обоих коэффициентах множителя  $\chi_{k1}(r)$ , являющегося линейной комбинацией регулярного и нерегулярного решений радиального уравнения Шредингера. Нерегулярное решение расходится в нуле по радиусу, и это расхождение тем сильнее, чем меньше соответствующий импульс  $k$ . В главе 2 при выводе формулы (2.2.14) использовалось требование совпадения асимптотики на бесконечности упрощенной волновой функции электрона в непрерывном спектре с асимптотикой решения уравнения (2.1.1). При этом формулы (2.1.4), (2.1.9), (2.2.11) справедливы, лишь начиная с некоторого достаточно большого  $r = R_{\text{asympt}}$ , которое тем больше, чем меньше  $k$ . Этим может быть объяснено расхождение результатов по методу псевдопотенциалов при  $k \rightarrow 0$  с экспериментальными данными.

Значения параметра анизотропии (Рис. 4.3) также сильно отличаются как от других теоретических расчетов, так и от экспериментальных данных. Причина таких отличий схожа с причиной расхождений в значениях полного сечения. Отметим, что для изолированного атома при ионизации  $s$ -электрона  $\beta_2 = 2$ .

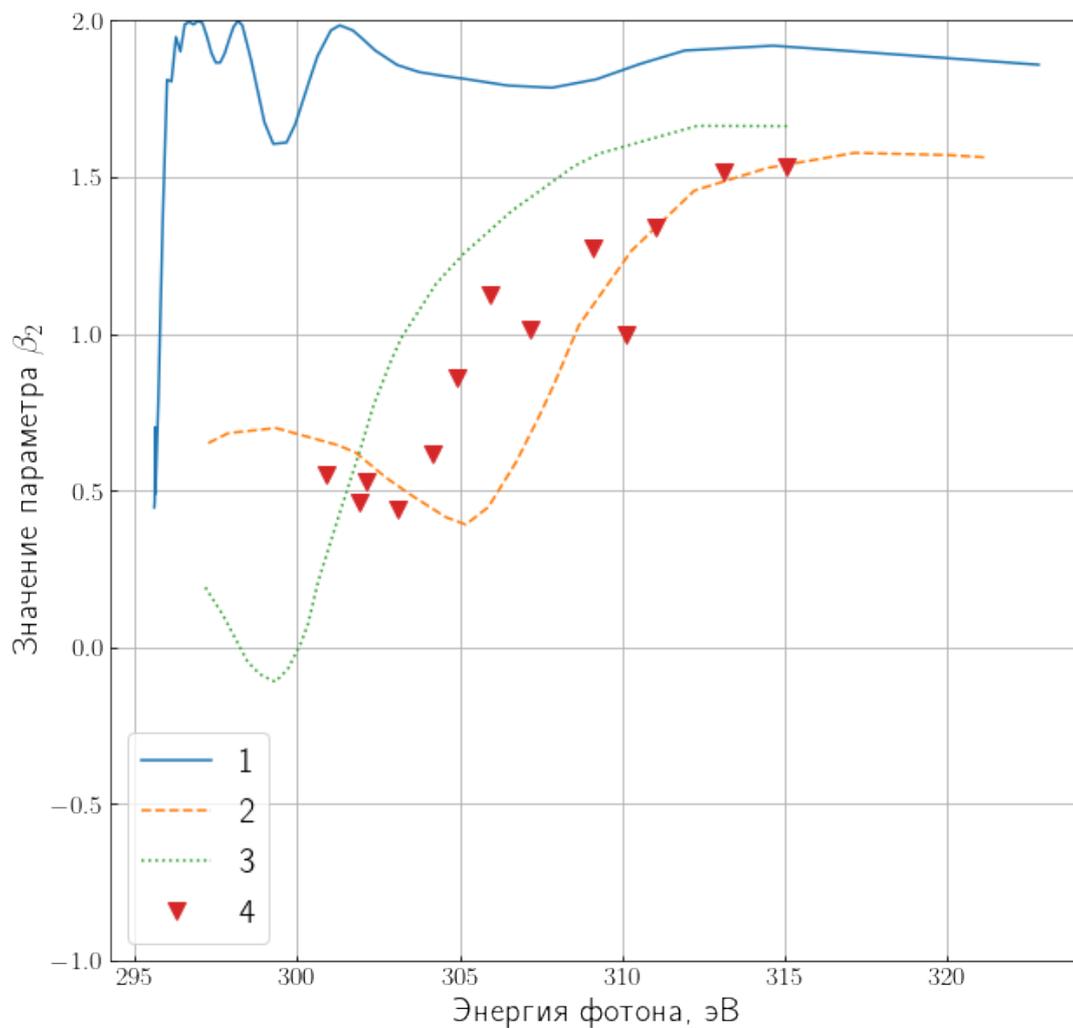


Рисунок 4.3: Параметр анизотропии  $\beta_2$ : 1) метод псевдопотенциалов, [22] методом 2) RCHF и 3) FCHF, 4) экспериментальные данные [23].

## ВЫВОДЫ

Мы рассмотрели несколько теоретических подходов к применению метода псевдопотенциалов для исследования фотоионизации К-оболочки молекулы СО. Различия в подходах состоят в выборе потенциала для решения уравнения Шредингера для электрона, вылетевшего из К-оболочки. В качестве основного варианта мы выбрали приближение Хартри-Фока-Слэтера в модификации Германа-Скиллмана (потенциал Германа-Скиллмана). Форма углового распределения для случая фиксированной ориентации молекулы качественно совпадает с экспериментальными данными.

Однако, при расчете интегральных по углам ориентации молекулы характеристик фотоионизации наша модель дала отличающиеся от эксперимента результаты. Остается открытым вопрос, можно ли внести поправки в модель, которые устроят это расхождение.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Одной из целей данной работы было овладение методом псевдопотенциалов для описания фотоионизации молекул. Этот метод можно применять для исследования К-оболочек атомов в молекулах разной структуры. Также во введении нами был сформулирован ряд других целей. Для их выполнения, мы проделали следующую работу:

1. Мы получили математическую модель молекулярной фотоионизации и разработали программное обеспечение, позволяющее рассчитывать угловое распределение фотоэлектронов в двухатомных молекулах;
2. Применили метод псевдопотенциалов для ионизации К-оболочки углерода в молекуле СО. В качестве вариантов настройки модели были выбраны три приближения потенциала иона углерода: плосковолновое приближение, приближение кулоновского потенциала и приближение самосогласованного потенциала Германа-Скиллмана. От выбора потенциала зависят волновые функции непрерывного спектра электрона. Полученные нами результаты в рамках плосковолнового приближения согласуются с имеющимися в литературе расчетами А.С. Балтенкова с соавторами для молекулы СО. В качестве приближения для дальнейшего исследования метода мы выбрали потенциал Германа-Скиллмана, так как он учитывает электронную структуру оболочек иона углерода. Модель с таким потенциалом позволила получить согласующиеся с экспериментальными данными угловые распределения;
3. Также мы исследовали интегральные по положениям молекулы характеристики: полное сечение фотоионизации и параметр анизотропии. Сопоставление предсказаний нашей модели с

экспериментальными данными и расчетами по другим моделям для этих величин позволило более точно установить границы применимости модели и указало на ее слабые места, которые можно улучшить в дальнейшем.

Большой интерес представляет применение метода псевдопотенциалов для исследования фотоионизации многоатомных молекул, так как этот метод позволит получить относительно простую модель фотоионизации, не требующую больших вычислительных мощностей. Однако, необходимо учитывать область применимости данного метода. Несмотря на полученные нами противоречивые результаты, метод псевдопотенциалов остается перспективным для исследования молекулярной фотоионизации.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Baltenkov A.S., The application of general zero-range potentials to multi-center problems // "Physical Letters A" 2000, vol. 268, p.92-99
2. Baltenkov A.S., Dolmatov V.K., Manson S.T., Theory of inner-shell photoionization of fixed-in-space molecules. // "Physical Review A" 2001, vol. 64, 062707
3. Baltenkov A.S., Dolmatov V.K., Manson S.T., Multicentered theory of molecular photoionization // "Surface Review and Letters" 2002, vol. 9, p. 1143-1148
4. Baltenkov A.S., Dolmatov V.K., Manson S.T., Msezane A.Z., Nondipole effects in the photoabsorption of electrons in two-centre zero-range potentials // "Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics" 2004, vol. 37, p. 3837-3846
5. Baltenkov A.S., Dolmatov V.K., Manson S.T., Photoionization of the Li@C60 endohedral atom // 2003
6. Fermi E., Sopra lo spostamento per pressione delle righe elevate delle serie spettrali. // "Nuovo Cim." , 1934, vol. 11, p. 157-166
7. Fermi E., Sul moto dei neutroni nelle sostanze idrogenate // "Ric. Sci" 1936, vol. 7 p.13-52
8. Смирнов Б.М., Фирсов О.Б., О взаимодействии отрицательных ионов с атомами. // "Журн. эксперим. и теорет. физ." 1964, т. 47, с.232-239
9. Демков Ю.Н., Островский В.Н., Метод потенциалов нулевого радиуса в атомной физике. // Издательство Ленинградского университета, Ленинград, 1975

10. Демков Ю.Н., Отрыв электрона при медленном столкновении отрицательного иона с атомом. // "Журн. эксперим. и теорет. физ." 1964, т.46, с.1126-1135
11. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М., Теоретическая физика, том 3. Квантовая механика. Нерелятивистская теория. // Изд. "Наука" Москва, 1974
12. Базь А.И., Зельдович Я.Б., Переломов А.М., Рассеяние, реакции и распады в нерелятивистской квантовой механике. // Изд. "Наука" , Москва, 1971
13. Берестецкий В.Б., Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П., Квантовая электродинамика. // Изд. "Наука" , 1989
14. Amusia M.Ya., Chernysheva L.V., Computation of Atomic Processes. // ИОР, Bristol, 1997
15. Bethe H.A., Salpeter E.E., Quantum mechanics of one- and two-electron atoms. // Handbuch der Physik, Springer Verlag, Berlin, 1957
16. Мессиа А., Квантовая механика. т.1., // Изд. "Наука" , Москва, 1979
17. Абрамовиц М., Стеган И., Справочник по специальным функциям. // Изд. "Наука" , Москва, 1979
18. Herman F., Skillman Sh., Atomic Structure Calculations // Prentice-Hall, New Jersey, 1963
19. Berezhko E.G., Kabachnik N.M., Rostovsky V.S., Potential-barrier effects in inner-shell photoionisation and their influence on the anisotropy of x-rays and Auger electrons // "Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics" , vol. 11, №10, 1978
20. Vredenburg A. et al., The Reaction Microscope: Imaging and Pulse Shaping Control in Photodynamics // "ChemPhysChem" 12(8):1459-73, 2011
21. Shigemasa E. et al., Direct Determination of Partial Wave Contributions in the sigma Shape Resonance of CO Molecules // "Physical Review Letters" , vol. 80, №8, 1998

22. Schirmer J., Braunstein M., McKoy V., Molecular K-shell photoionization cross sections in the relaxed-core Hartree-Fock approximation // "Physical Review A" , vol. 41, №1, 1990
23. Truesdale C. et al. // Phys. 80, 2319 (1984)
24. Kay R. et al. // Phys. B 10, 2513 (1977)
25. Грум-Гржимайло А.Н., Атомные процессы в полях генерируемых электронными ускорителями // "Книжный дом Университет" , Москва, 2021