

Vilniaus universiteto
Fizikos fakulteto
Cheminės fizikos institutas

Ignas Mataitis

ATOMŲ FOTOJONIZACIJOS SKERSPJŪVIO SKAIČIAVIMAS
ATSIŽVELGIANT Į KOORDINACINĖS APLINKOS ĮTAKĄ
FOTOELEKTRONŲ BŪSENOMS

Magistrantūros studijų baigiamasis darbas

Teorinės fizikos ir astrofizikos
studijų programa

Studentas	Ignas Mataitis
Leista ginti	2019-05-24
Darbo vadovas	dr. Vytautas Karpus
Instituto direktorius	prof. dr. Valdas Šablinskas

Vilnius 2019

Turinys

Įvadas	2
1 Apžvalga	3
2 Pavienių atomų fotojonizacija	6
2.1 Fotojonizacijos skerspjūvis	6
2.2 Daugiaelektronio atomo kvantmechaninis aprašymas	8
2.3 Fotojonizacijos skerspjūvio skaičiavimas	12
3 Sukinio ir orbitos sąveikos įtaka	16
3.1 Sukinio ir orbitos sąveika	16
3.2 Energijos lygmenų suskilimas dėl sukinio ir orbitos sąveikos	17
3.3 Skilimo lygmenų šakojimosi santykis	20
4 Fotoelektrono sklaidos nuo gretimų atomų įtaka	22
4.1 Koordinacinis laukas ir fotoelektrono banginė funkcija jame	22
4.2 Fotoelektrono Gryno funkcija	25
4.3 Fotojonizacijos skerspjūvis esant vienam gretimam atomui	26
4.4 Fotojonizacijos skerspjūvis esant daug gretimų atomų	28
5 Skaičiavimo rezultatų aptarimas	33
Išvados	36
Literatūros sąrašas	37
Santrauka (anglų k.)	39

Įvadas

Tiriant cinko metališųjų junginių (Zn , Zn_2Mg , $Zn_{60}Mg_{30}Y_{10}$ ir kt.) fotoelektronų emisiją, buvo pastebėta, kad emisijos iš cinko $3d_{5/2}$ ir $3d_{3/2}$ lygmenų intensyvumų santykis (šakojimosi santykis) nėra lygus pastoviam statistiniam santykiui $3/2$ [1]. Vietoj to šakojimosi santykis nukrypsta nuo šios vertės ir osciliuoja kintant fotonų energijai.

Kondensuotojoje medžiagoje ar molekulėje fotojonizacijos metu iš atomo išlėkusio fotoelektrono banginė funkcija nuo jonizuoto atomo sklinda kaip sferinė banga ir gali atsispindėti nuo gretimų atomų. Atsispindėjusi banga interferuoja su išeinančiąja banga, dėl to fotoelektrono būseną pakinta (lyginant su atveju, kai nėra artimų atomų). Šis būsenos pokytis lemia fotojonizacijos skerspjūvio smulkiąją osciliuojančią struktūrą, matuojamą rentgeno spindulių sugerties spektroskopijoje [2]. Dėl fotojonizacijos skerspjūvio osciliacijų turėtų osciliuoti ir $3d_{5/2}$ ir $3d_{3/2}$ lygmenų fotoemisijos intensyvumų santykis. Tad šiame darbe keliamą hipotezę, kad stebėtąsias osciliacijas lemia fotoelektronų būsenų pokytis dėl sklaidos nuo koordinacinės aplinkos atomų.

Norint tai pagrįsti ar paneigti, reikia atlikti fotojonizacijos esant koordinacinei aplinkai teorinę analizę: pirmiausia suskaičiuoti pavienio cinko atomo $3d_{5/2}$ ir $3d_{3/2}$ lygmenų fotojonizacijos skerspjūvius, tuomet patikslinti rezultatus atsižvelgiant į fotoelektrono būsenos pokytį dėl gretimų atomų ir palyginti suskaičiuotą šakojimosi santykį su išmatuotu. Egzistuoja keletas kompiuterinių programų, skirtų modeliuoti rentgeno spindulių sugerties smulkiąją struktūrą [11, 12, 13]. Jos pagrįstos sudėtingais, detaliais modeliais ir veikia kaip „juodoji dėžė“. Šiame darbe einama kitu keliu – aprašomas paprastas fotojonizacijos skerspjūvio skaičiavimo metodas, leidžiantis suskaičiuoti esmines smulkiosios struktūros ypatybes ir giliau suprasti ją lemiančius fizikinius veiksnius.

Taigi šio darbo tikslas yra atlikti atomų fotojonizacijos skerspjūvio skaičiavimus atsižvelgiant į fotoelektrono būsenos pokytį dėl koordinacinės aplinkos ir patikrinti, ar teorinis aprašymas, kuriuo paremti skaičiavimai, tinkamas stebėtosioms šakojimosi santykio osciliacijoms paaiškinti. Jei ne, įvertinti, kokios kitos galimos priežastys lėmė šakojimosi santykio nuokrypius nuo statistinės vertės.

1 Apžvalga

Fotojonizacija

Fotojonizacija (arba fotoefektas) yra elektromagnetinės spinduliuotės sąveikos su medžiaga rūšis, kai medžiagos atomas sugeria visą fotono energiją ir vienas elektronas išlekia iš atomo. Emituoto elektrono, arba fotoelektrono, kinetinę energiją apibrėžia energijos tvermės dėsnis:

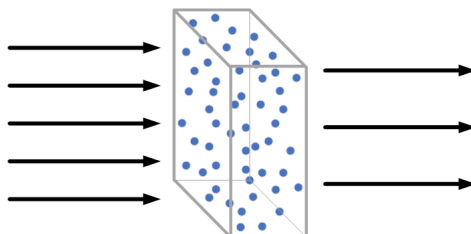
$$E_k = E - E_0 ; \quad (1.1)$$

čia E yra fotono energija, o E_0 – elektrono ryšio energija, kurios reikia norint jį pašalinti iš atomo.

Apibūdinant fotojonizacijos tikimybę patogiu vartoti skerspjūvio sąvoką. Tarkime, fotonų srautas $j = nc$ krinta į vienodų atomų dujas (čia n – fotonų koncentracija, c – fotonų greitis). Kai kurie fotonai jonizuos atomus ir dėl to fotonų srautas sumažės. Išskirkime tam tikrą dujų tūrį (1 pav.). Akivaizdu, kad išskirtame tūryje per laiko vienetą jonizuojamų atomų skaičius ΔN bus proporcingas pilnutiniam tame tūryje esančių atomų skaičiui N ir krintančiam fotonų srautui j :

$$\Delta N = \sigma N j = \sigma N n c . \quad (1.2)$$

Proporcingumo koeficientas σ , kuris priklauso nuo atomo rūšies bei fotonų energijos, vadinamas fotojonizacijos skerspjūviu. Jis turi ploto dimensiją ir dažnai matuojamas barnais (b), $1 \text{ b} = 10^{-24} \text{ cm}^2$. Galime įsivaizduoti, kad kiekvienas atomas pakeičiamas plokščia sritimi, kuri statmena fotonų judėjimo kryptčiai ir kurios plotas yra toks, kad fotojonizacijos tikimybė sutampa su tikimybe fotonui pataikyti į šią sritį. Šios srities plotas lygus fotojonizacijos skerspjūviui.



1 pav. Fotonų sugerties schema: srautas mažėja dėl to, kad kai kurie fotonai jonizuoja atomus ir yra sugeriami.

Fotojonizacijos skerspjūvio matavimo metodai

Fotojonizacija suteikia galimybę nustatyti elektronų energijos spektrą tiriamojoje medžiagoje. Vienas iš tokių eksperimentinių metodų yra rentgeno spindulių sugerties spektroskopija [3]. Tam tikro intensyvumo I_0 ir fiksuotos energijos E spindulių pluoštas leidžiamas per bandinį ir matuojamas praėjusio spindulio intensyvumas I , kuris pagal Bugero, Lamberto ir Bėro (*Bouguer–Lambert–Beer*) dėsnį yra

$$I = I_0 e^{-\mu(E)d} ; \quad (1.3)$$

čia d – bandinio storis, o $\mu(E)$ – fotonų sugerties koeficientas. Kai krintančių fotonų energija tampa lygi elektronų ryšio energijai tam tikrame lygmenyje, pradeda vykti fotojonizacija ir sugerties koeficientas

staiga išauga (šis staigus padidėjimas vadinamas sugerties kraštu). Tokiu būdu nustatomi elektronų energijos lygmenys. Fotonų sugerties koeficientas yra proporcingas fotojonizacijos skerspjūviui, todėl $\mu(E)$ matavimas leidžia nustatyti ir σ priklausomybę nuo fotonų energijos.

Fotojonizacijos skerspjūvis lemia ir fotoelektronų spektroskopijoje [4] atliekamus matavimus. Šis eksperimentinis metodas taip pat skirtas tirti elektronų energijos spektrą įvairiose medžiagose. Į bandinį nukreipiamas fiksuotos energijos fotonų pluoštelis ir matuojama emituotų fotoelektronų kinetinė energija, iš kurios pagal (1.1) sąryšį nustatoma elektronų ryšio energija. Emituojamų elektronų skaičius yra proporcingas fotojonizacijos skerspjūviui.

Fotojonizacijos skerspjūvio smulkioji struktūra

Rentgeno spindulių sugerties spektroskopijoje tiriant kondensuotąsias medžiagas ar molekules ties sugerties kraštu fotojonizacijos skerspjūvio priklausomybėje nuo fotono energijos matoma osciliuojančio pobūdžio smulkioji struktūra (angl. XAFS – *X-ray absorption fine structure*). Šių osciliacijų nėra tiems patiems atomams esant dujinėje būsenoje (2 pav.). Tai rodo, kad smulkioji struktūra susijusi su jonizuojamų atomų koordinacine aplinka. Smulkiosios struktūros (arba osciliacijų) funkcija apibrėžiama taip:

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\Delta\mu_0}; \quad (1.4)$$

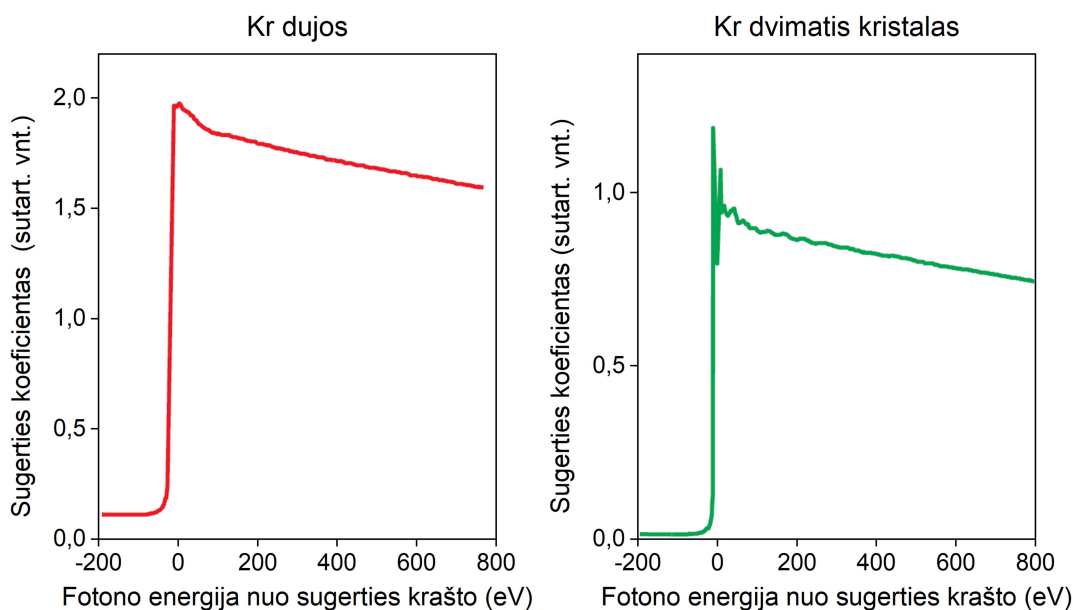
čia $\mu_0(E)$ – lėtai kintanti funkcija, kuria aproksimuojamas sugerties koeficientas pavienių atomų atveju, $\Delta\mu_0$ – išmatuotas sugerties koeficiento padidėjimas ties sugerties kraštu.

Fotoelektronų spektroskopijoje matuojant emisijos intensyvumo priklausomybę nuo fotono energijos irgi matoma smulkioji struktūra, siejama su atomų koordinacine aplinka [5, 6]. Tiriant fotoelektronų emisiją iš lygmenų, suskilusių dėl sukinio ir orbitos sąveikos, dažnai matuojamas emisijos iš šių lygmenų intensyvumų santykis, kuris vadinamas šakojimosi santykiu. Jo priklausomybėje nuo fotono energijos irgi pastebimi osciliuojantys nuokrypiai nuo statistinio santykio, lygaus lygmenyse esančių elektronų skaičių santykiui [7, 8].

Atlikus tinkamą išmatuotos osciliuojančios struktūros analizę, galima gauti informacijos apie tiriamos medžiagos struktūrą.

Smulkiosios struktūros analizės istorija

Fotojonizacijos skerspjūvio smulkiosios struktūros teorinis aprašymas prasidėjo analizuojant rentgeno spindulių sugerties spektrus, pradėtus matuoti po rentgeno spindulių atradimo. Pirmasis smulkiąją struktūrą dar 1932 m. teisingai interpretavo R. Kronigas – jis teigė, kad osciliacijos susijusios su fotoelektronų sklaida nuo koordinacinės aplinkos atomų. Visgi detali smulkiosios struktūros teorinė analizė prasidėjo 8-ajame dešimtmetyje, kuomet spektroskopijai intensyviai pradėta naudoti sinchrotroninę spinduliuotę. D. E. Sayersas ir kiti [9] išvedė funkcijos $\chi(k)$ formulę (čia k – elektrono banginis skaičius): smulkioji struktūra yra atskirų sinusoidinių osciliacijų suma, kiekviena osciliacija atitinka skirtingą vienodų atomų koordinacinę sferą. Taip pat jie parodė, kad atliekant išmatuotos smulkiosios struktūros Furjė (*Fourier*) analizę galima nustatyti lokalių jonizuojamų atomų aplinkos



2 pav. Kriptono sugerties koeficiento priklausomybė nuo fotono energijos, matuojamos nuo sugerties krašto, atitinkančio 1s lygmenį. Kairėje pavaizduotas dujinio kriptono spektras, dešinėje – kriptono, adsorbuoto ant grafito ir suformavusio dvimatę kristalinę gardelę (iš [3], p. 21).

geometriją – gretimų atomų atstumus ir jų kiekius. Iki XXI a. pradžios XAFS teorija buvo nuosekliai tobulinama įskaitant vis daugiau fizikinių veiksnių (svarbiausias iš jų – fotoelektrono daugkartinė sklaida nuo gretimų atomų [10]). Matuojamų ir skaičiuojamų spektrų skirtumai tapo minimalūs.

Dabar XAFS spektroskopija yra plačiai taikoma įvairiose mokslo srityse tiriant kondensuotąsias medžiagas, molekules, nanodaleles [2]. Sukurta kompiuterinių programų [11, 12, 13], kuriomis galima modeliuoti XAFS spektrus ir, keičiant parametrus, derinti juos su išmatuotais spektrais, tokiu būdu nustatant medžiagos atominę sudėtį, tarpatominius atstumus ir koordinacinius skaičius. XAFS teorija pasitelkiama ir fotoelektronų spektroskopijoje analizuojant emisijos intensyvumo smulkiąją struktūrą.

Šakojimosi santykio osciliacijos cinko metaliniuose junginiuose

Sinchrotroninės spinduliuotės MAX-lab laboratorijoje, esančioje Lunde (Švedija), buvo atlikta cinko metalinių junginių (Zn , Zn_2Mg , $Zn_{60}Mg_{30}Y_{10}$ ir kt.) fotoelektronų spektroskopija [1]. Matavimams naudota spinduliuotė iš MAX I elektronų greitintuvo žiedo, kuriame elektronai pagreitinami iki 550 MeV energijos. Matavimai atlikti prie stendo, kuriame į bandinį krintančių fotonų energijas galima keisti 15–160 eV intervale. Bandiniai buvo patalpinami superaukšto vakuomo kameroje. Iš bandinio emituojamų fotoelektronų energijos spektras matuotas analizatoriumi, kurio skiriamoji geba 0,1 eV.

Matavimuose buvo pastebėta, kad fotoelektronų emisijos iš cinko $3d_{5/2}$ ir $3d_{3/2}$ lygmenų intensyvumų santykis nėra lygus statistiniam santykiui $3/2$ (žr. 19 pav.) – gerokai nukrypsta nuo šios vertės ir osciliuoja kintant fotonų energijai. Šiame darbe siekiama nustatyti, ar šie nuokrypiai susiję su fotojonizacijos skerspjūvio smulkiąją struktūrą lemiančiu veiksniu – fotoelektronų sklaida nuo koordinacinės aplinkos atomų. Tam būtina teoriškai išanalizuoti fotojonizaciją koordinacinėje aplinkoje ir atlikti fotojonizacijos skerspjūvio skaičiavimus.

2 Pavienių atomų fotojonizacija

2.1 Fotojonizacijos skerspjūvis

Panagrinėkime, kaip apskaičiuoti fotojonizacijos skerspjūvį σ . Santykis $\Delta N/N$ (1.2) formulėje yra vieno atomo fotojonizacijos tikimybė per laiko vienetą (fotojonizacijos sparta):

$$W = \sigma n c . \quad (2.1)$$

Fotonui, kurio energija $\hbar\omega$, susiduriant su atomu, elektronas yra pradinėje būsenoje $|\psi_i\rangle$, kurios energija E_i , o išlėkęs iš atomo atsiduria galinėje būsenoje $|\psi_f\rangle$, kurios energija E_f . Tokių kvantmechaninių šuolių spartą nusako vadinamoji auksinė kvantinės mechanikos taisyklė:

$$W_{fi} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \psi_f | H_I | \psi_i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega); \quad (2.2)$$

čia H_I – nuo laiko nepriklausantis fotono ir elektrono sąveikos operatorius. Fotoelektrono būsenas $|\psi_f\rangle$ klasifikuojame nurodydami jo banginį vektorių k . Pilnutinė fotojonizacijos tikimybė yra tikimybių W_{fi} suma pagal visas galines būsenas:

$$W = \sum_k W_{fi} . \quad (2.3)$$

Fotoelektrono banginę funkciją normuojame baigtiniame tūryje V . Tuomet sumą (2.3) galime pakeisti integralu

$$W = \frac{V}{(2\pi)^3} \int W_{fi} d^3k = \frac{V}{(2\pi)^3} \int d\Omega_k \int_0^\infty dk k^2 W_{fi} . \quad (2.4)$$

Į pastarąją išraišką įstatę (2.2) ir pasinaudoję sąryšiu $k = \sqrt{2m_e E_f}/\hbar$ (čia m_e yra elektrono masė), turime

$$W = \frac{V\sqrt{m_e^3}}{2\sqrt{2}\pi^2\hbar^4} \sqrt{\hbar\omega - E_0} \int |\langle \psi_f | H_I | \psi_i \rangle|^2 d\Omega_k ; \quad (2.5)$$

čia $E_0 = -E_i$ yra atominio lygmens ryšio energija.

Jei elektromagnetinė banga yra plokščioji, sąveikos operatorių tiesiniame artinyje galima išreikšti tokiu pavidalu¹ ([14] p. 380):

$$H_I = \frac{e}{2m_e\omega} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{p}; \quad (2.6)$$

čia e – elementarusis krūvis, \mathbf{q} – fotono banginis vektorius, $\boldsymbol{\epsilon}$ – fotono elektrinio lauko vektorius, o $\mathbf{p} = -i\hbar\nabla$ žymi judesio kiekio operatorių². Galima parodyti, kad elektrinio lauko amplitudė su fotonų koncentracija susijusi sąryšiu

$$\boldsymbol{\epsilon} = \sqrt{8\pi n\hbar\omega} . \quad (2.7)$$

Tariame, kad elektromagnetinės bangos ilgis yra gerokai didesnis už charakteringą atomo dydį, todėl skaičiuodami $\langle \psi_f | H_I | \psi_i \rangle$ galime daryti vadinamąją dipolinę aproksimaciją: $e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} = 1$.

¹Šiame darbe naudojami Gauso sistemos vienetai.

²Šiame darbe operatoriai žymimi taip pat kaip ir juos atitinkantys fizikiniai didžiai, o kepurėlėmis žymimi vienetiniai vektoriai.

Energijas patogū išreikšti Boro (*Bohr*) energijos vienetais:

$$\mathcal{E} \equiv \frac{\hbar\omega}{E_B}, \quad \mathcal{E}_0 \equiv \frac{E_0}{E_B}; \quad (2.8)$$

čia

$$E_B = \frac{\hbar^2}{2m_e a_0^2}, \quad a_0 = \frac{\hbar^2}{m_e e^2} \quad (2.9)$$

yra Boro energija (13,6 eV) ir Boro radiusas (0,529 Å). Sulyginę spartų išraiškas (2.1) ir (2.5) bei įstatę sąveikos operatorių (2.6) gauname fotojonizacijos skerspjūvio formulę:

$$\sigma = \frac{\alpha a_0^2}{\pi} \frac{(\mathcal{E} - \mathcal{E}_0)^{\frac{3}{2}}}{\mathcal{E}} \int |M|^2 d\Omega_{\mathbf{k}}; \quad (2.10)$$

čia $\alpha = \frac{e^2}{\hbar c}$ – smulkiosios struktūros konstanta, o M yra bedimensis matricinis elementas,

$$M = \sqrt{\frac{V}{a_0^3}} \frac{1}{\hbar k} \langle \psi_f | \hat{\boldsymbol{\epsilon}} \cdot \mathbf{p} | \psi_i \rangle, \quad (2.11)$$

kuris priklauso nuo elektrono banginio vektoriaus, $M = M(\mathbf{k})$.

Skerspjūvio formulėje (2.10) integruojama pagal visas banginio vektoriaus \mathbf{k} kryptis, dėl to dydis σ dar vadinamas integraliniu fotojonizacijos skerspjūviu. Jis apibūdina tikimybę emituoti elektroną bet kuria kryptimi. Galime apibrėžti diferencialinį skerspjūvį, kuris apibūdins tikimybę emituoti elektroną tam tikra vektoriaus \mathbf{k} kryptimi erdvinio kampo elemente $d\Omega_{\mathbf{k}}$:

$$d\sigma = \frac{\alpha a_0^2}{\pi} \frac{(\mathcal{E} - \mathcal{E}_0)^{\frac{3}{2}}}{\mathcal{E}} |M|^2 d\Omega_{\mathbf{k}}. \quad (2.12)$$

Tuomet integralinį skerspjūvį galime užrašyti taip:

$$\sigma = \int \frac{d\sigma}{d\Omega_{\mathbf{k}}} d\Omega_{\mathbf{k}}. \quad (2.13)$$

Norint suskaičiuoti fotojonizacijos skerspjūvį, reikia apskaičiuoti judesio kiekio operatoriaus $\mathbf{p} = -i\hbar\nabla$ matricinį elementą (2.11). Kartais patogiau skaičiuoti koordinatės operatoriaus \mathbf{r} matricinį elementą. Nesunku įrodyti, kad šių dviejų operatorių matriciniai elementai susiję sąryšiu

$$\langle \psi_f | \mathbf{p} | \psi_i \rangle = im_e \frac{E_f - E_i}{\hbar} \langle \psi_f | \mathbf{r} | \psi_i \rangle. \quad (2.14)$$

Pasinaudoję šiuo sąryšiu diferencialinį skerspjūvį galime išreikšti formule

$$d\sigma = \frac{\alpha}{4\pi} a_0^2 \mathcal{E} \sqrt{\mathcal{E} - \mathcal{E}_0} |X|^2 d\Omega_{\mathbf{k}}; \quad (2.15)$$

čia X – operatoriaus \mathbf{r} bedimensis matricinis elementas:

$$X = \sqrt{\frac{V}{a_0^5}} \langle \psi_f | \hat{\boldsymbol{\epsilon}} \cdot \mathbf{r} | \psi_i \rangle. \quad (2.16)$$

2.2 Daugielektronio atomo kvantmechaninis aprašymas

Norint suskaičiuoti tam tikro atominio lygmens fotojonizacijos skerspjūvį, reikia žinoti elektrono pradinę ir galinę būsenas. Vandenilio atomo atveju elektrono pradinė būsena yra išreiškiama paprasta funkcija, kuri gaunama išsprendus Šrėdingerio (*Schrödinger*) lygtį elektrono ir protono sistemai. Tačiau jei atomas yra sudarytas ne iš vieno, o kelių elektronų, kurie visi tarpusavyje sąveikauja, tai galime kalbėti tik apie pilnutinę daugielektronės sistemos banginę funkciją. Ją suskaičiuoti yra sunku, tad tenka daryti tam tikras aproksimacijas.

Aproksimavę pradinę būseną, turime suskaičiuoti ir galinę. Paprasčiausia galinę būseną laikyti plokščiąja banga, tačiau padarius tokią prielaidą fotojonizacijos skerspjūvio skaičiavimuose gaunami dideli netikslumai [15]. Todėl galinę būseną reikia skaičiuoti atsižvelgiant į elektrono sąveiką su likusiais elektronais atome.

Atomą sudaro branduolys, kuriame yra Z protonų, ir aplink skriejantys N elektronų (jei $N = Z$, tai atomas yra neutralus). Tokios sistemos hamiltonianas yra

$$H = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{r_i} \right) + \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}. \quad (2.17)$$

Narys skliaustuose apibūdina i -tojo elektrono kinetinę energiją ir potencinę energiją dėl sąveikos su branduoliu. Antrasis narys apibūdina visų elektronų tarpusavio sąveikos pilnutinę potencinę energiją. Norint surasti atomo banginę funkciją, reikia išspręsti Šrėdingerio lygtį:

$$H\psi = E\psi. \quad (2.18)$$

Atomo banginė funkcija priklauso nuo visų elektronų koordinačių: $\psi = \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n)$. Jei elektronų atome yra daugiau nei vienas, (2.18) lygties tiksliai išspręsti nepavyksta.

Hartrio metodas

Hartrio (*Hartree*) metodu Šrėdingerio lygtis sprendžiama atomo banginę funkciją išreikšiant atskirų vienelektroninių banginių funkcijų sandauga:

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \psi_\alpha(\mathbf{r}_1) \psi_\beta(\mathbf{r}_2) \cdots \psi_\omega(\mathbf{r}_N). \quad (2.19)$$

Čia i -tojo elektrono banginės funkcijos $\psi_\gamma(\mathbf{r}_i)$ indeksas γ žymi konkretų rinkinį kvantinių skaičių, kurie nusako to elektrono būseną: trys kvantiniai skaičiai nusako erdvės būseną ir vienas – sukinio (kiekviena būsena yra skirtinga, nes elektronams galioja Paulio (*Pauli*) draudimo principas). Toks supaprastinimas vadinamas orbitaline aproksimacija (arba vienelektroniu artiniu). Tai reiškia, kad elektronai yra skirtingose erdvės srityse (orbitalėse) ir juda vienas nuo kito nepriklausomai. Žinoma, tokia aproksimacija yra netiksli, nes elektronų tarpusavio sąveika tikrai nėra ignoruotina.

Šią sąveiką galima įskaityti tariant, kad kiekvienas elektronas juda branduolio bei visų kitų elektronų kuriamame efektyviajame potenciniame lauke. Šis potencialas priklauso nuo visų kitų

elektronų banginių funkcijų, kurių iš anksto nežinome. Tad potencialas ir banginės funkcijos skaičiuojami iteratyviai sprendžiant Hartrio lygtį¹

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2\psi_\gamma + V_\gamma\psi_\gamma = E\psi_\gamma. \quad (2.20)$$

Pradžioje spėjama potencialo forma, tada šiam potencialui skaitmeniškai išsprendžiama Hartrio lygtis ir gaunamos banginės funkcijos, iš kurių apskaičiuojamas naujas, patikslintas, efektyvusis potencialas. Jei jis nesutampa su pradiniu, procedūra vėl kartojama kelis kartus, kol galiausiai potencialas ir banginės funkcijos daugiau nebekinta pasirinktu tikslumu.

Hartrio ir Foko metodas

Hartrio ir Foko ($\Phi\sigma\kappa$) metode atsižvelgiama į tai, kad elektronai yra identiški, tad jiems turi galioti ne tik Paulio draudimo principas, bet ir fermionų tapatumo principas, kuris reikalauja, kad elektronų sistemos banginė funkcija būtų antisimetrinė bet kurių dviejų elektronų koordinatinių sukeitimo atžvilgiu. Šį reikalavimą tenkinanti atomo banginė funkcija užrašoma Sleiterio (*Slater*) determinantu:

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_\alpha(\mathbf{r}_1) & \psi_\alpha(\mathbf{r}_2) & \cdots & \psi_\alpha(\mathbf{r}_N) \\ \psi_\beta(\mathbf{r}_1) & \psi_\beta(\mathbf{r}_2) & \cdots & \psi_\beta(\mathbf{r}_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_\omega(\mathbf{r}_1) & \psi_\omega(\mathbf{r}_2) & \cdots & \psi_\omega(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix}. \quad (2.21)$$

Vienelektronės banginės funkcijos randamos sprendžiant Hartrio ir Foko lygtį, kuri yra patikslintas Hartrio lygties variantas. Šiuo metodu suskaičiuotos elektronų banginės funkcijos ir energijos pakankamai dideliu tikslumu aprašo daugumą eksperimentinių atominės fizikos rezultatų. Tačiau iteracinis Hartio ir Foko lyčių sprendimas reikalauja daug kompiuterio resursų.

Hartrio, Foko ir Sleiterio metodas

Hartrio, Foko ir Sleiterio metodas yra supaprastintas Hartrio ir Foko lygčių sprendimo algoritmas. Vienelektronė banginė funkcija randama sprendžiant lygtį

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2\psi_\gamma + V\psi_\gamma = E\psi_\gamma, \quad (2.22)$$

kurioje efektyvusis potencialas $V = V(r)$ yra tas pats visoms banginėms funkcijoms. Mažų atstumų riboje jis atitinka branduolio kuriamą $+Ze$ taškinio krūvio potencialą, o didelių atstumų riboje sutampa su $+e$ taškinio krūvio potencialu:

$$V(r) = -\frac{Z(r)e^2}{r} = \begin{cases} -\frac{Ze^2}{r}, & \text{kai } r \rightarrow 0, \\ -\frac{e^2}{r}, & \text{kai } r \rightarrow \infty; \end{cases} \quad (2.23)$$

čia $Z(r)$ yra elektrono jaučiamas efektyvus protonų skaičius, kintantis priklausomai nuo r .

¹Čia nepateikiame konkrečios efektyviojo potencialo išraiškos.

Radialinės funkcijos

Kadangi potencialas yra sferiškai simetrinis, vienelektronė banginė funkcija yra radialinės ir sferinės funkcijos sandauga:

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r)Y(\theta, \phi). \quad (2.24)$$

Padarius šį pakeitimą gaunamos dvi atskiros lygtys: radialinė lygtis funkcijai R ir kampinė lygtis funkcijai Y . Pastarosios lygties sprendiniai $Y_{lm}(\theta, \phi)$, vadinamosios sferinės harmonikos, klasifikuojamos orbitiniu kvantiniu skaičiumi $l = 0, 1, 2, \dots$, kuris apibūdina elektrono judesio kiekio momento modulį, ir magnetiniu kvantiniu skaičiumi $m = -l, -l + 1, \dots, l - 1, l$, kuris apibūdina judesio kiekio momento projekciją į laisvai pasirinktą ašį.

Bet kokiam sferiškai simetriniam potencialui banginės funkcijos kampinė priklausomybė nusakoma tomis pačiomis sferinėmis harmonikomis. Skiriasi tik funkcija R , kuri tenkina radialinę lygtį:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} \right) + V(r) + \frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R(r) = ER(r); \quad (2.25)$$

Jei $E < 0$, išsprendę šią lygtį gauname sprendinius $R = R_{nl}(r)$, $n = 1, 2, \dots$, kurie apibūdina surištasias elektrono būsenas. Jei $E > 0$, gauname sprendinius, atitinkančius elektrono ištinio spektro būsenas, $R = R_{kl}(r)$ (čia k yra elektrono banginis skaičius, galintis įgyti bet kokią teigiamą realią vertę).

Jei elektronas yra laisvas ($V(r) = 0$), tai radialinės lygties sprendinys yra pirmos rūšies sferinė Beselio (*Bessel*) funkcija¹:

$$R_{kl}(r) = A j_l(kr); \quad (2.26)$$

čia A yra konstanta. Jei elektronas juda protono kuriamame potencialo

$$V(r) = -\frac{e^2}{r}, \quad (2.27)$$

tai radialinės lygties reguliarusis sprendinys, kai $E > 0$, yra Kulono (*Coulomb*) funkcija ([18] p. 742):

$$R_{kl}(r) = C e^{-ikr} (kr)^l M(l+1 + \frac{i}{ka}, 2l+2; 2ikr); \quad (2.28)$$

čia C yra konstanta, o $M(\alpha, \gamma; z)$ – išsigimusioji hipergeometrinė funkcija.

Elektrono galinės ištinio spektro būsenos banginę funkciją galime užrašyti dalinių bangų skleidiniu ([14] p. 667):

$$\psi_f(\mathbf{r}) = \frac{4\pi}{\sqrt{V}} \sum_{l'=0}^{\infty} \sum_{m'=-l'}^{l'} i^{l'} R_{kl'}(r) Y_{l'm'}^*(\hat{\mathbf{k}}) Y_{l'm'}(\hat{\mathbf{r}}). \quad (2.29)$$

Ši forma yra patogi tuo, kad jei radialinė funkcija yra Beselio funkcija, $R_{kl} = j_l(kr)$, tai dešinioji lygties pusė yra plokščiosios bangos skleidinys ([14] p. 14):

$$\psi_f(\mathbf{r}) = \frac{4\pi}{\sqrt{V}} \sum_{l'=0}^{\infty} \sum_{m'=-l'}^{l'} i^{l'} j_{l'}(kr) Y_{l'm'}^*(\hat{\mathbf{k}}) Y_{l'm'}(\hat{\mathbf{r}}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}. \quad (2.30)$$

¹Lygtis turi ir kitą sprendinį – antros rūšies sferinę Beselio funkciją, tačiau ji yra nereguliari ties koordinatų pradžia, t. y., didėja į begalybę, todėl netinka elektrono fizikiniam aprašymui.

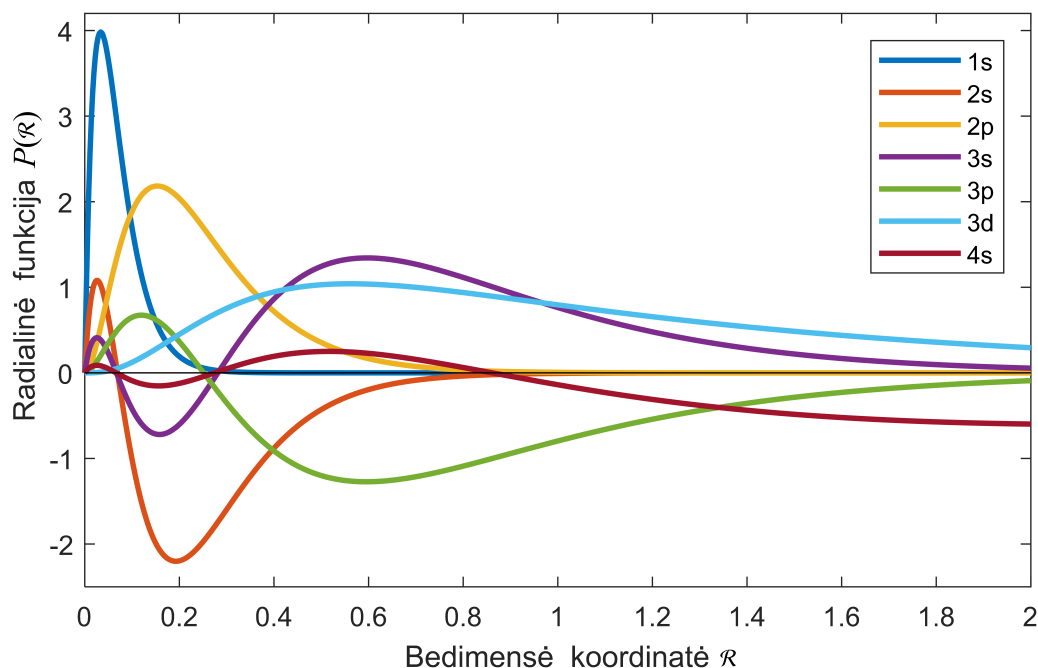
Tarkime, potencialas nėra nulinis, bet prie didelių r artėja į nulį. Tada fotoelektrono banginė funkcija prie didelių r turi darytis panaši į plokščiąją bangą, t. y., radialinės funkcijos R_{kl} turi darytis panašios į sferines Beselio funkcijas j_l (gali skirtis tik faziniu daugikliu). Kadangi visos sferinės Beselio funkcijos pasižymi savybe $|xj_l(x)| \rightarrow 1$, kai $x \rightarrow \infty$, tai radialines funkcijas normuojame taip, kad funkcijų $krR_{kl}(r)$ amplitudė būtų lygi vienetui, kai $r \rightarrow \infty$. Kulono funkcijoje (2.28) esanti konstanta, atitinkanti šią normavimo sąlygą, yra

$$C = \frac{2^l}{(2l+1)!} \sqrt{\frac{2\pi}{\kappa(1-e^{-2\pi/\kappa})}} \prod_{s=1}^l \sqrt{\frac{1}{\kappa^2 + s^2}}; \quad (2.31)$$

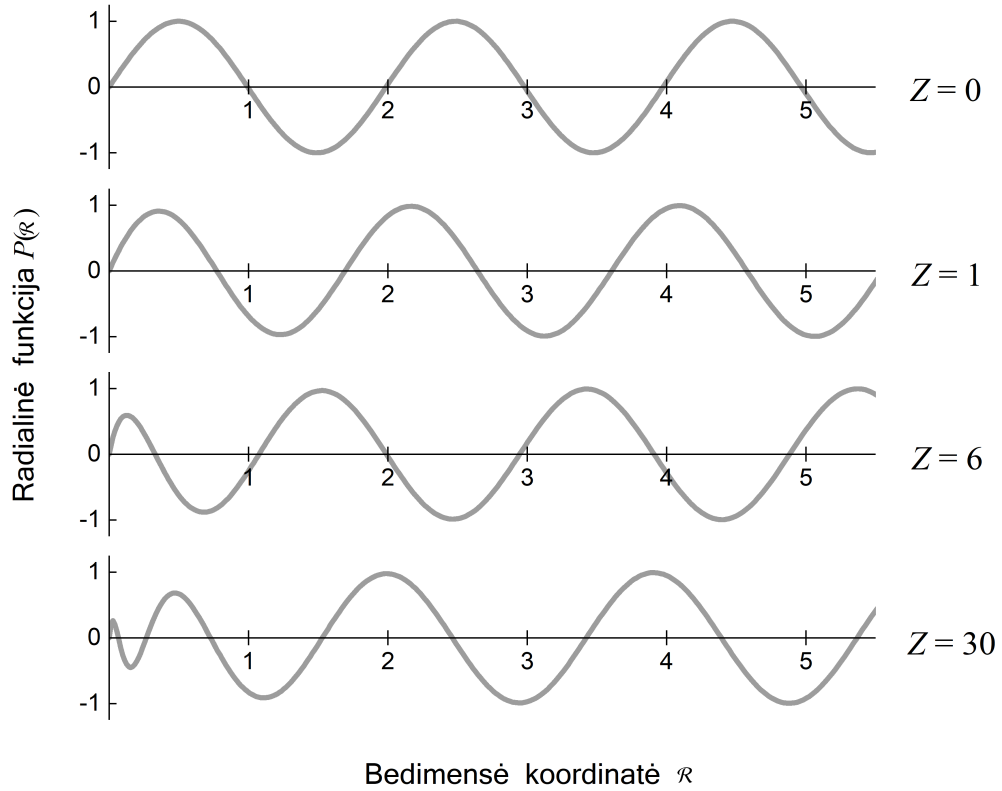
čia $\kappa = ka$.

Šiame darbe vienelektronių surištųjų būsenų radialinės funkcijos (3 pav.) skaičiuotos autorių F. Hermano (*Herman*) ir Š. Skilmano (*Skillman*) sukurta programa [20], kurios modifikuotas variantas yra laisvai prieinamas internete [21]. Šia programa taip pat galime suskaičiuoti efektyvųjį potencialą ir ryšio energijas. Elektronų galinės būsenos radialinių funkcijų ši programa neskaičiuoja. Tačiau, žinodami efektyvųjį potencialą $V(r)$, jas galime patys suskaičiuoti (4 pav.) – tam reikia skaitmeniškai išspręsti radialinę lygtį teigiamoms elektronų energijoms.

Suskaičiuota elektronų ryšio energija cinko 3d lygmenyje yra 11,6 eV. Eksperimentiškai išmatuota vertė yra 9,6 eV [1].



3 pav. Cinko atomo užpildytų surištųjų būsenų radialinės funkcijos $P_{nl}(r) = rR_{nl}(r)$. Atstumas matuojamas Boro radiuso vienetais $r = r/a_0$.



4 pav. Elektrono, kurio energija 136 eV, išsistinio spektro $l = 0$ būsenų radialinės funkcijos $P_{kl}(r) = krR_{kl}(r)$ įvairiuose atomuose (atvejis $Z = 0$ atitinka laisvą elektroną). Atstumas matuojamas Boro radiuso vienetais $\mathcal{R} = r/a_0$.

2.3 Fotojonizacijos skerspūvio skaičiavimas

Išveskime bendrąją fotojonizacijos skerspūvio išraišką tardami, kad elektrono pradinė banginė funkcija yra radialinės ir sferinės funkcijų sandauga

$$\psi_i(\mathbf{r}) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}), \quad (2.32)$$

o galinė užrašoma dalinių bangų skleidiniu (2.29). Abi šios funkcijos yra tos pačios Šrėdingerio lygties

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V \right] \psi = E\psi, \quad (2.33)$$

kurioje V yra efektyvusis potencialas, sprendiniai. Turėdami bangines funkcijas galime suskaičiuoti matricinį elementą. Šiuo atveju patogiau skaičiuoti koordinatės operatoriaus matricinį elementą X (2.16). Įstatę funkcijas (2.29) ir (2.32) į X išraišką ir pertvarkę turime

$$X = 4\pi \sum_{l'=0}^{\infty} \sum_{m'=-l'}^{l'} (-i)^{l'} Y_{l'm'}^*(\hat{\mathbf{k}}) K_{l'} \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{A}_{l'm'}. \quad (2.34)$$

Čia atskirai pažymėjome integralus pagal r ir pagal Ω :

$$K_{l'} \equiv \frac{1}{\sqrt{a_0^5}} \int_0^{\infty} r^3 R_{kl'}(kr) R_{nl}(r) dr, \quad (2.35)$$

$$A_{l'm'} \equiv \int Y_{l'm'}^*(\hat{\mathbf{r}}) Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}) \hat{\mathbf{r}} d\Omega. \quad (2.36)$$

Galima įrodyti ([19] p. 764), kad vektorinis integralas A_{lm} yra nelygus nuliui tik tais atvejais, kai

$$l' = l \pm 1, \quad m' = m - 1, m, m + 1$$

(tai yra vadinamosios atrankos taisyklės, gaunamos dėl to, kad buvo padaryta dipolinė aproksimacija).

Dabar X galime išreikšti kompaktiškiau:

$$X = \sqrt{4\pi} \left[(-i)^{l-1} K_{l-1} \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{h}_{l-1}(\hat{\mathbf{k}}) + (-i)^{l+1} K_{l+1} \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{h}_{l+1}(\hat{\mathbf{k}}) \right]; \quad (2.37)$$

čia pažymėjome

$$\mathbf{h}_{l'}(\hat{\mathbf{k}}) = \sqrt{4\pi} \sum_{m'=m-1}^{m+1} Y_{l'm'}(\hat{\mathbf{k}}) A_{l'm'}. \quad (2.38)$$

Suskaičiavę matricinį elementą, galime apskaičiuoti fotojonizacijos skerspjūvį. Tam reikia X modulio kvadratą suintegruoti pagal $\hat{\mathbf{k}}$ erdvinius kampus. Energijos lygmuo yra $2l + 1$ kartų išsigimęs pagal galimas elektrono orbitalės orientacijas erdvėje, kurias nusako m kvantinis skaičius. Fotojonizacijos skerspjūvį kiekvienai galimai pradinės būsenos m vertei pažymėkime σ_m . Kadangi konkrečiame lygmenyje visos elektrono orbitalių orientacijos energijos požiūriu yra ekvivalenčios, tai skerspjūvį σ_m turime suskaičiuoti visoms m vertėms, gautus rezultatus suvidurkinti ir padauginti iš elektronų skaičiaus lygmenyje N_l :

$$\sigma = \frac{N_l}{2l + 1} \sum_{m=-l}^l \sigma_m. \quad (2.39)$$

Visas kampines dalis galima suskaičiuoti analitiškai, tad galutinėje fotojonizacijos skerspjūvio išraiškoje lieka tik du radialinių funkcijų integralai:

$$\sigma = \frac{N_l}{2l + 1} \frac{4\pi\alpha}{3} a_0^2 \mathcal{E} \sqrt{\mathcal{E} - \mathcal{E}_0} \left(l K_{l-1}^2 + (l + 1) K_{l+1}^2 \right). \quad (2.40)$$

s ($l = 0$) lygmens atveju K_{l-1} lygus nuliui. Kiekvienoje orbitalėje gali būti du elektronai, tad jei energijos lygmuo yra visiškai užpildytas, tai jame yra $N_l = 4l + 2$ elektronų.

Vandenilio atomas

Pirmiausia suskaičiuokime vandenilio atomo, esančio pagrindinėje būsenoje ($n = 1$, $l = 0$), fotojonizacijos skerspjūvį. Radialinė funkcija randama išsprendus radialinę lygtį (2.25) su Kulono potencialu ([17] p. 151):

$$R_{10} = \frac{2}{\sqrt{a_0^3}} e^{-\frac{r}{a_0}}. \quad (2.41)$$

Galinės būsenos radialinė funkcija yra (2.28).

Turime suskaičiuoti integralą K_1 (2.35). Įstatę pradinės (2.41) ir galinės (2.28) radialinių funkcijų išraiškas, pasirinkę $l = 1$ bei įvedę bedimensius dydžius $\mathcal{R} = r/a_0$, $\kappa = ka_0$, gauname tokį integralą:

$$K_1 = 2C_K \int_0^\infty \mathcal{R}^4 e^{-(1+i\kappa)\mathcal{R}} M\left(2 + \frac{i}{\kappa}, 4; 2i\kappa\mathcal{R}\right) d\mathcal{R}; \quad (2.42)$$

čia

$$C = \frac{1}{3} \sqrt{\frac{2\pi}{\kappa(1 - e^{-2\pi/\kappa})}} \sqrt{\frac{1}{\kappa^2} + 1}. \quad (2.43)$$

Suskaičiuotas integralas yra [15]

$$K_1 = 8 \sqrt{\frac{2\pi}{1 - e^{-2\pi/\kappa}}} \frac{1}{\kappa^{\frac{1}{2}} (\kappa^2 + 1)^{\frac{5}{2}}} e^{-2 \operatorname{atan}(\kappa)/\kappa}. \quad (2.44)$$

Įstatę šį rezultatą į (2.40) išraišką, gauname formulę

$$\sigma = \frac{2^9 \pi^2 \alpha}{3} a_0^2 \frac{1}{\mathcal{E}^4} \frac{e^{-4 \operatorname{atan}(\kappa)/\kappa}}{1 - e^{-2\pi/\kappa}}. \quad (2.45)$$

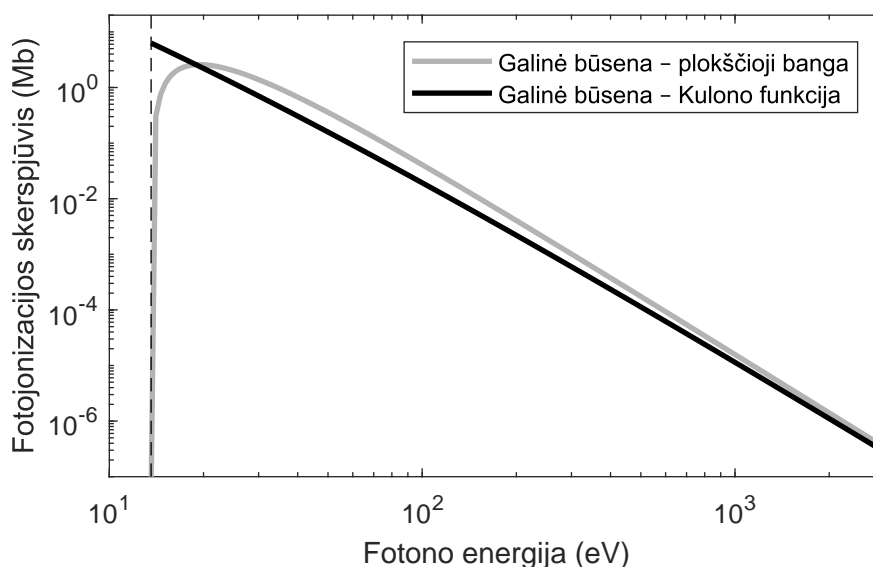
Ši fotojonizacijos skerspjūvio priklausomybė nuo fotono energijos pavaizduota 5 pav. Palyginimui taip pat pavaizduotas skaičiavimo rezultatas, kai neatsižvelgiama į fotoelektrono sąveiką su jonizuotu atomu. Kitaip tariant, fotoelektrono būseną laikant plokščiąja banga:

$$\psi_f(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}. \quad (2.46)$$

Tuomet fotojonizacijos skerspjūvis yra

$$\sigma = \frac{2^8 \pi}{3} \alpha a_0^2 \frac{(\mathcal{E} - 1)^{\frac{3}{2}}}{\mathcal{E}^5}. \quad (2.47)$$

Abu rezultatai reikšminai skiriasi tik pradiniam energijų intervale ties fotojonizacijos slenksčiu (13,6 eV).

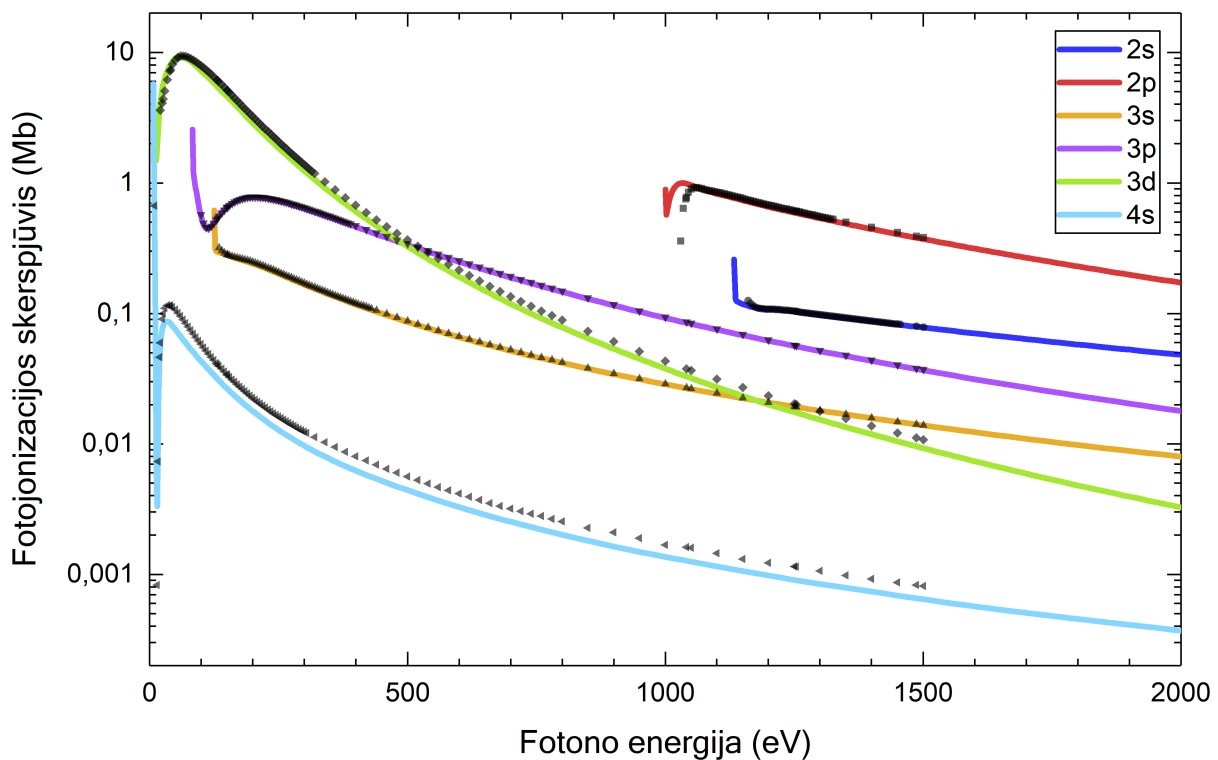


5 pav. Vandenilio atomo, esančio pagrindinėje būsenoje, fotojonizacijos skerspjūvio priklausomybė nuo fotono energijos. Palyginimui taip pat pavaizduotas rezultatas, kai fotoelektrono būseną aproksimuojama plokščiąja banga.

Cinko atomas

Norint suskaičiuoti daugiaelektronio atomo fotojonizacijos skerspjūvį, radialinius integralus (2.35) reikia skaičiuoti skaitmeniškai, nes pradinės ir galinės būsenų radialinės funkcijos yra skaitmeniniai (2.25) lygties sprendiniai. Plokščiosios bangos aproksimacijos šiuo atveju daryti negalime, nes tada atsiranda didelių netikslumų – fotojonizacijos skerspjūvis tampa lygus nuliui ties kai kuriomis fono energijomis. Suskaičiuoti cinko atomo užpildytų lygmenų fotojonizacijos skerspjūviai pavaizduoti 6 pav. Taškais pažymėti skaičiavimų duomenys, pateikti literatūroje [22].

Matyti, kad visų lygmenų fotojonizacijos skerspjūvis mažėja didėjant fono energijai (išskyrus pradinį energijų intervalą ties fotojonizacijos slenksčiu). Tai galima aiškinti remiantis judesio kiekio ir energijos tvermės dėsniais, iš kurių išplaukia, kad laisvas elektronas negali sugerti fono. Kuo didesnė fono energija, tuo jo atžvilgiu elektronas yra laisvesnis ir tuo mažėja fono sugerties tikimybė, o tuo pačiu ir fotojonizacijos skerspjūvis.



6 pav. Cinko atomo užpildytų lygmenų (išskyrus 1s) fotojonizacijos skerspjūvių priklausomybė nuo fono energijos. Taškais pažymėti skaičiavimų duomenys iš literatūros [22].

3 Sukinio ir orbitos sąveikos įtaka

3.1 Sukinio ir orbitos sąveika

Elektronas atome turi ne tik judesio kiekio momentą, kuris susijęs su elektrono orbitiniu judėjimu aplink branduolį, bet ir vidinį judesio kiekio momentą – sukinį. Orbitinio judesio kiekio momento L modulis apibūdinamas orbitiniu kvantiniu skaičiumi l :

$$L = \hbar\sqrt{l(l+1)}; \quad (3.1)$$

o jo projekcija į laisvai pasirinktą ašį (ją, neprarasdami bendrumo, laikykime z ašimi) apibūdinama magnetiniu kvantiniu skaičiumi m :

$$L_z = m\hbar. \quad (3.2)$$

Tuo tarpu elektrono sukinio S modulis apibūdinamas sukinio kvantiniu skaičiumi s , kuris visada lygus $1/2$, o jo projekcijos kvantinis skaičius m_s gali įgyti reikšmes $1/2$ ir $-1/2$:

$$S = \hbar\sqrt{s(s+1)} = \frac{\sqrt{3}}{2}\hbar, \quad (3.3)$$

$$S_z = m_s\hbar = \pm\frac{\hbar}{2}. \quad (3.4)$$

Elektronas, judėdamas uždara orbita, turi magnetinį dipolinį momentą μ . Nesunku parodyti, kad jis susijęs su orbitiniu judesio kiekio momentu sąryšiu

$$\mu = -\frac{e}{2m_e}L. \quad (3.5)$$

Dėl sukinio elektronas taip pat turi ir sukinį magnetinį dipolinį momentą μ_s , kuris, kaip įrodoma reliatyvistinėje kvantinėje mechanikoje ([23] p. 123), su elektrono sukiniu susijęs taip:

$$\mu_s = -\frac{e}{m_e}S. \quad (3.6)$$

Kai magnetinis dipolis yra magnetiniame lauke B , jį veikia sukimo momentas $\mu \times B$, kuris dipolį stengiasi orientuoti lygiagrečiai magnetinio lauko linijoms. Šios sąveikos energija yra

$$V = -\mu \cdot B. \quad (3.7)$$

Judėdamas orbita aplink branduolį, elektronas kuria magnetinį lauką, su kuriuo pats sąveikauja dėl savo sukinio magnetinio dipolinio momento. Ši sąveika vadinama sukinio ir orbitos sąveika, o jos operatorius yra ([23] p. 126)

$$V^{so} = \frac{1}{2m_e^2c^2}(\nabla V \times \mathbf{p}) \cdot \mathbf{S} = \frac{1}{2m_e^2c^2} \frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr} \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}; \quad (3.8)$$

čia V yra potencialas, kuriame juda elektronas. Antroje lygybėje pasinaudojome tuo, kad $\nabla V = \frac{dV}{dr} \frac{\mathbf{r}}{r}$ ir kad $\mathbf{r} \times \mathbf{p} = \mathbf{L}$.

3.2 Energijos lygmenų suskilimas dėl sukinių ir orbitos sąveikos

Orbitinio judesio kiekio momento ir sukinių suma nusako elektrono pilnutinį judesio kiekio momentą:

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}. \quad (3.9)$$

Jo modulio ir projekcijos į z ašį galimoms vertėms galioja analogiški sąryšiai:

$$J = \hbar\sqrt{j(j+1)}, \quad (3.10)$$

$$J_z = m_j\hbar \quad (m_j = -j, -j+1, \dots, j-1, j). \quad (3.11)$$

Kvantinis skaičius j gali būti lygus tik šioms vertėms:

$$j = \begin{cases} l \pm \frac{1}{2}, & \text{kai } l = 1, 2, \dots, \\ \frac{1}{2}, & \text{kai } l = 0. \end{cases} \quad (3.12)$$

Taigi, kiekvienai duotai $l > 0$ vertei, pilnutinis judesio kiekio modulis gali įgyti dvi vertes.

Įvertinkime, kaip nuo šių verčių priklauso sukinių ir orbitos sąveikos potencinė energija. Kadangi

$$J^2 = L^2 + S^2 + 2\mathbf{L} \cdot \mathbf{S},$$

tai (3.8) formulėje skaliarinę sandaugą galime išreikšti taip:

$$\begin{aligned} V^{\text{so}} &= \frac{1}{2m_e^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr} \frac{1}{2} [J^2 - L^2 - S^2] \\ &= \frac{1}{4m_e^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr} \hbar^2 [j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)]. \end{aligned} \quad (3.13)$$

Norint suskaičiuoti energijos lygmens poslinkį ΔE_j atžvilgiu nesutrikdyto lygmens, reikia apskaičiuoti šio reiškinių kvantmechaninį vidurkį $\langle V^{\text{so}} \rangle$. Atsižvelgę į (3.12) ir į tai, kad $s = 1/2$, gauname

$$\Delta E_j = \beta \times \begin{cases} l, & \text{kai } j = l + \frac{1}{2}, \\ -(l+1), & \text{kai } j = l - \frac{1}{2}. \end{cases} \quad (3.14)$$

čia

$$\beta = \frac{\hbar^2}{4m_e^2 c^2} \int_0^\infty r R_{nl}^2 \frac{dV(r)}{dr} dr. \quad (3.15)$$

Matome, kad dėl sukinių ir orbitos sąveikos kiekvienas lygmuo, išskyrus $l = 0$ lygmenį, skyla į du. Intervalas tarp šių dviejų lygmenų yra

$$\Delta_{\text{so}} = \Delta E_{l+\frac{1}{2}} - \Delta E_{l-\frac{1}{2}} = (2l+1)\beta. \quad (3.16)$$

Įvertinkime šį suskilimo tarpą. Tam reikia apskaičiuoti β . Vandenilio atomo atveju potencialas yra $V(r) = -\frac{e^2}{r}$ ir integralą bendruoju atveju galima įvertinti analitiškai:

$$\beta = \frac{\alpha^2}{l(2l+1)(l+1)n^3} E_B; \quad (3.17)$$

čia $\alpha = 1/137$ yra smulkiosios struktūros konstanta. Matome, kad, pavyzdžiui, 2p lygmens suskilimas yra 10^{-5} eV eilės, o aukštesnių lygmenų dar mažesnis. Norint įvertinti daugiaelektronų atomų lygmenų suskilimą, reikia (3.15) reiškinyje esančią efektinio potencialo išvestinę ir integralą suskaičiuoti skaitmeniškai. Cinko atomo užpildytiems lygmenims gaunamos tokios vertės (skliaustuose pateiktos eksperimentinės vertės):

$$\text{Zn 2p: } \Delta_{\text{so}} = 23,14 \text{ eV} \quad (23,10 \text{ eV [24]}),$$

$$\text{Zn 3p: } \Delta_{\text{so}} = 2,97 \text{ eV} \quad (2,80 \text{ eV [24]}),$$

$$\text{Zn 3d: } \Delta_{\text{so}} = 0,36 \text{ eV} \quad (0,59 \text{ eV [1]}).$$

Nustatykime, kiek elektronų yra kiekviename iš dviejų skilimo lygmenų ir kokio pavidalo yra elektronų banginės funkcijos. Elektrono sukinio tikrinę būseną nusako sukininė funkcija χ_{m_s} , kuri dar žymima taip:

$$\chi_{m_s} = |m_s\rangle = \begin{cases} \left| \frac{1}{2} \right\rangle = |\uparrow\rangle, & \text{kai } m_s = \frac{1}{2}, \\ \left| -\frac{1}{2} \right\rangle = |\downarrow\rangle, & \text{kai } m_s = -\frac{1}{2}. \end{cases} \quad (3.18)$$

Tuomet bendra elektrono būseną, vadinamasis spinorius, yra šių dviejų tikrinių funkcijų tiesinė kombinacija:

$$\chi = a |\uparrow\rangle + b |\downarrow\rangle. \quad (3.19)$$

Apibūdinant elektrono būseną atome, naudojama bazė funkcijų, kurios sudarytos iš erdvinės ir sukininės dalių: $\psi_{nlm}\chi_{m_s}$.

Panagrinėkime atominį lygmenį, nusakomą kvantiniais skaičiais n ir l . Šiame lygmenyje esant sukinio ir orbitos sąveikai Šrėdingerio lygtis elektrono banginei funkcijai atrodo taip:

$$(H^0 + V^{\text{so}})\psi = E\psi; \quad (3.20)$$

čia $H^0 = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V$. Banginę funkciją išreiškiame kaip tiesinę sferinių ir sukininių funkcijų kombinaciją:

$$\psi = R_{nl} \sum_{m, m_s} C_{m, m_s} Y_{lm} \chi_{m_s} = \sum_k C_k |n, l, m, m_s\rangle; \quad (3.21)$$

čia indeksas $k = \{m, m_s\}$. Įstatę šią išraišką į Šrėdingerio lygtį ir padauginę iš $\langle n, l, m', m'_s |$ gauname lygčių sistemą koeficientams C_k (iš viso $4l + 2$ lygčių):

$$\sum_k (H_{k'k}^0 + V_{k'k}^{\text{so}} - \delta_{k'k} E) C_k = 0; \quad (3.22)$$

čia $H_{k'k}^0$ ir $V_{k'k}^{\text{so}}$ yra atitinkamų operatorių matriciniai elementai. Visi matriciniai elementai $H_{k'k}^0 = \delta_{k'k} E_{nl}$. Jei sukinio ir orbitos sąveikos nebūtų, tuomet lygmuo $E = E_{nl}$ būtų išsigimęs $4l + 2$ kartų pagal $2l + 1$ judesio kiekio momento projekcijas ir pagal 2 sukinio projekcijas. Sukinio ir orbitos sąveika šį išsigimimą iš dalies panaikina. Šios sąveikos operatoriaus matricinis elementas yra

$$V_{k'k}^{\text{so}} = \langle k' | V^{\text{so}} | k \rangle = 2\beta \langle m', m'_s | \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} | m, m_s \rangle; \quad (3.23)$$

čia $|m, m_s\rangle$ žymi funkcijas $Y_{lm}\chi_{m_s}$. Operatoriaus $L \cdot S$ matricinį elementą galime perrašyti taip:

$$\begin{aligned} \langle m', m'_s | L \cdot S | m, m_s \rangle &= \langle m', m'_s | \hat{L}_x \hat{S}_x + \hat{L}_y \hat{S}_y + \hat{L}_z \hat{S}_z | m, m_s \rangle = \\ &= \langle m' | \hat{L}_x | m \rangle \langle m'_s | \hat{S}_x | m_s \rangle + \langle m' | \hat{L}_y | m \rangle \langle m'_s | \hat{S}_y | m_s \rangle + \langle m' | \hat{L}_z | m \rangle \langle m'_s | \hat{S}_z | m_s \rangle. \end{aligned} \quad (3.24)$$

Atskirus matricinius elementus galime suskaičiuoti pasinaudoję formulėmis

$$\langle m' | \hat{L}_x | m \rangle = \frac{\hbar}{2} \left[\delta_{m', m+1} \sqrt{l(l+1) - m(m+1)} + \delta_{m', m-1} \sqrt{l(l+1) - m(m-1)} \right], \quad (3.25)$$

$$\langle m' | \hat{L}_y | m \rangle = \frac{\hbar}{2i} \left[\delta_{m', m+1} \sqrt{l(l+1) - m(m+1)} - \delta_{m', m-1} \sqrt{l(l+1) - m(m-1)} \right], \quad (3.26)$$

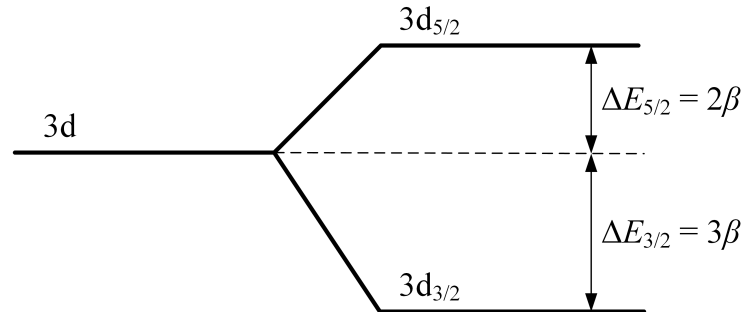
$$\langle m' | \hat{L}_z | m \rangle = \delta_{m', m} m \hbar. \quad (3.27)$$

Analogiškos formulės galioja ir sukinio operatoriams $\hat{S}_x, \hat{S}_y, \hat{S}_z$, tik reikia pakeisti $l \rightarrow s$ ir $m \rightarrow m_s$.

Išsprendę lygčių sistemą (3.22), galime gauti $4l + 2$ skirtingų koeficientų C_k rinkinių ir suformuoti $4l + 2$ banginių funkcijų, kurios atitiks fiksuotus kvantinius skaičius j ir m_j .

Atominio d lygmens suskilimas ir banginės funkcijos

Iliustruokime aukščiau aprašytą teoriją atominiam d lygmeniui ($l = 2$). Nesant sukinio ir orbitos sąveikos šis lygmuo yra išsigimęs 10 kartų. Pilnutinio judesio kiekio momento kvantinis skaičius gali įgyti dvi vertes: $j = 5/2$ ir $j = 3/2$. Atitinkamos energijos poslinkių vertės yra $\Delta E_{5/2} = 2\beta$, $\Delta E_{3/2} = -3\beta$ ir intervalas tarp suskilusių lygmenų $\Delta_{so} = 5\beta$ (7 pav.).



7 pav. Atominio 3d lygmens suskilimas dėl sukinio ir orbitos sąveikos.

Išsprendę (3.22) lygtį ir suradę koeficientus, gauname 10 banginių funkcijų. Pažymėkime jas $\psi = |j, m_j\rangle$. Keturios iš jų aprašo elektronus $d_{3/2}$ lygmenyje:

$$\begin{aligned} \left| \frac{3}{2}, \frac{3}{2} \right\rangle &= R_{n2}^- \left(\sqrt{\frac{4}{5}} Y_{22} |\downarrow\rangle - \sqrt{\frac{1}{5}} Y_{21} |\uparrow\rangle \right), \\ \left| \frac{3}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle &= R_{n2}^- \left(\sqrt{\frac{3}{5}} Y_{21} |\downarrow\rangle - \sqrt{\frac{2}{5}} Y_{20} |\uparrow\rangle \right), \\ \left| \frac{3}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle &= R_{n2}^- \left(\sqrt{\frac{2}{5}} Y_{20} |\downarrow\rangle - \sqrt{\frac{3}{5}} Y_{2-1} |\uparrow\rangle \right), \\ \left| \frac{3}{2}, -\frac{3}{2} \right\rangle &= R_{n2}^- \left(\sqrt{\frac{1}{5}} Y_{2-1} |\downarrow\rangle - \sqrt{\frac{4}{5}} Y_{2-2} |\uparrow\rangle \right). \end{aligned}$$

Kitos šešios aprašo elektronus $d_{2/2}$ lygmenyje:

$$\begin{aligned}
|\frac{5}{2}, \frac{5}{2}\rangle &= R_{n2}^+ Y_{22} |\uparrow\rangle, \\
|\frac{5}{2}, \frac{3}{2}\rangle &= R_{n2}^+ \left(\sqrt{\frac{1}{5}} Y_{22} |\downarrow\rangle + \sqrt{\frac{4}{5}} Y_{21} |\uparrow\rangle \right), \\
|\frac{5}{2}, \frac{1}{2}\rangle &= R_{n2}^+ \left(\sqrt{\frac{2}{5}} Y_{21} |\downarrow\rangle + \sqrt{\frac{3}{5}} Y_{20} |\uparrow\rangle \right), \\
|\frac{5}{2}, -\frac{1}{2}\rangle &= R_{n2}^+ \left(\sqrt{\frac{3}{5}} Y_{20} |\downarrow\rangle + \sqrt{\frac{2}{5}} Y_{2-1} |\uparrow\rangle \right), \\
|\frac{5}{2}, -\frac{3}{2}\rangle &= R_{n2}^+ \left(\sqrt{\frac{4}{5}} Y_{2-1} |\downarrow\rangle + \sqrt{\frac{1}{5}} Y_{2-2} |\uparrow\rangle \right), \\
|\frac{5}{2}, -\frac{5}{2}\rangle &= R_{n2}^+ Y_{2-2} |\downarrow\rangle.
\end{aligned}$$

Šiose išraiškose R_{n2}^- ir R_{n2}^+ yra radialinės funkcijos, atitinkančios aukštesnį ir žemesnį lygmenį. Šias bangines funkcijas galime naudoti fotojonizacijos skerspjūvio skaičiavimams.

3.3 Skilimo lygmenų šakojimosi santykis

Norint suskaičiuoti fotojonizacijos skerspjūvį lygmenų, suskilusių dėl sukinio ir orbitos sąveikos, pirmiausia reikia elektrono galinę būseną (2.29) išreikšti kaip sumą per visas galimas sukinines būsenas $|m_s\rangle$. Bendruoju atveju suskaičiavus skerspjūvį konkrečios pradinės būsenos $|j, m_j\rangle$ atveju, gaunama išraiška, kurioje fotojonizacijos skerspjūvis priklauso nuo fotono elektrinio lauko krypties. Tačiau sudėjus visus išsigimusio lygmens su konkrečiu j skerspjūvius, priklausomybė nuo elektrinio lauko poliarizacijos išnyksta. Atominio $d_{5/2}$ lygmens atveju pilnutinis skerspjūvis yra¹

$$\sigma_{5/2} = 6 \cdot \frac{4}{15} \pi \alpha a^2 \mathcal{E} \sqrt{\mathcal{E} - \mathcal{E}_0^{(5/2)}} [2(K_1^+)^2 + 3(K_3^+)^2]. \quad (3.28)$$

Tuo tarpu $d_{3/2}$ lygmens atveju pilnutinis skerspjūvis yra

$$\sigma_{3/2} = 4 \cdot \frac{4}{15} \pi \alpha a^2 \mathcal{E} \sqrt{\mathcal{E} - \mathcal{E}_0^{(3/2)}} [2(K_1^-)^2 + 3(K_3^-)^2]. \quad (3.29)$$

Priekyje esančių koeficientų santykis yra $6/4$, toks pats, koks yra elektronų skaičiaus šiuose lygmenyse santykis. Bendru atveju santykis lygus $(l+1)/l$. Taigi dviejų skilimo lygmenų fotojonizacijos skerspjūvis skiriasi dėl trijų priežasčių: skirtingo lygmenyse esančių elektronų skaičiaus, skirtingų šių lygmenų energijų ir skirtingų radialinių funkcijų.

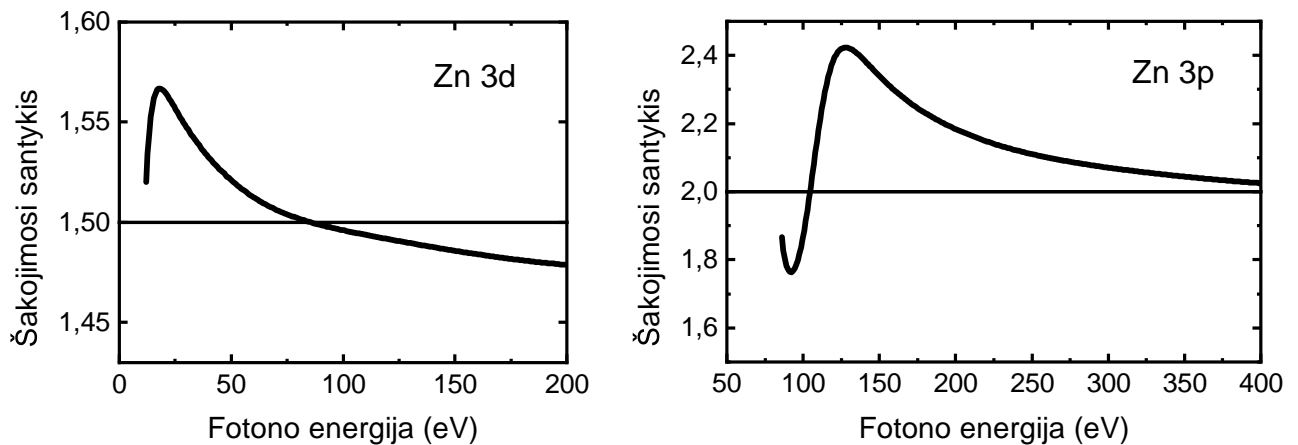
Fotoelektronų spektroskopijoje dažnai matuojamas dėl sukinio ir orbitos sąveikos suskilusių lygmenų fotojonizacijos skerspjūvių santykis, trumpiau vadinamas šakojimosi santykiu:

$$B(E) = \frac{\sigma_{l+1/2}}{\sigma_{l-1/2}} = \frac{l+1}{l} \sqrt{1 + \frac{\Delta_{so}}{E - E_0^{(3/2)}}} \frac{l(K_{l-1}^+)^2 + (l+1)(K_{l+1}^+)^2}{l(K_{l-1}^-)^2 + (l+1)(K_{l+1}^-)^2}; \quad (3.30)$$

čia E yra fotono energija.

¹Čia dydžiai K yra ne tik fotono energijos funkcijos, bet ir parametriškai priklauso nuo elektrono ryšio energijos, pavyzdžiui, $K_1^+ = K_1^+(\mathcal{E}, \mathcal{E}_0^{(5/2)})$.

Jeigu Δ_{so} būtų lygus nuliui (kitaip tariant, jei $E_0^{(5/2)} = E_0^{(3/2)} = E_0$), tai fotojonizacijos skerspjūvių $\sigma_{l+1/2}$ ir $\sigma_{l-1/2}$ santykis būtų lygus statistiniam santykiui $(l + 1)/l$. Tačiau tikrasis santykis šiek tiek skiriasi, nes fotojonizacijos skerspjūvis taip pat priklauso ir nuo lygmens ryšio energijos bei skirtingų surišųjų būsenų radialinių funkcijų. 8 pav. pavaizduota šakojimosi santykių priklausomybė nuo fotono energijos cinko 3d ir 3p lygmenims. Cinko 3d lygmens šakojimosi santykio nuokrypis nuo statistinio santykio 3/2 yra gerokai mažesnis nei 3p lygmens nuokrypis nuo statistinio santykio 2/1, nes cinko 3d lygmens suskilimas yra daug mažesnis lyginant su 3p lygmens suskilimu.



8 pav. Cinko 3d ir 3p lygmenų šakojimosi santykių priklausomybė nuo fotono energijos. Horizontaliu brūkšniu pažymėtas statistinis santykis $(l + 1)/l$.

4 Fotoelektrono sklaidos nuo gretimų atomų įtaka

Jeigu šalia jonizuojamo atomo yra kitų atomų, tai jie gali daryti įtaką emituoto fotoelektrono elgsenai. Kitaip tariant, sąveika su gretimų atomų kuriamais potencialais gali modifikuoti fotoelektrono banginę funkciją, o tuo pačiu ir fotojonizacijos skerspjūvį. Pavadinkime šį potencialą koordinaciniu lauku ir pažymėkime $V_c(\mathbf{r})$. Tuomet Šrėdingerio lygtis fotoelektronui yra¹

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) + V_c(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \quad (E > 0); \quad (4.1)$$

čia $V(\mathbf{r})$ yra centrinio jonizuojamo atomo kuriamas potencialas. Perrašykime šią lygtį pavidalu

$$(\nabla^2 + k^2 - \tilde{V})\psi = \tilde{V}_c \psi; \quad (4.2)$$

čia

$$k = \frac{\sqrt{2m_e E}}{\hbar}, \quad \tilde{V} \equiv \frac{2m_e}{\hbar^2} V, \quad \tilde{V}_c \equiv \frac{2m_e}{\hbar^2} V_c. \quad (4.3)$$

Įveskime Gryno (*Green*) funkciją $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$, kurią apibrėžkime kaip lygties

$$(\nabla^2 + k^2 - \tilde{V})G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = 4\pi\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (4.4)$$

sprendinį. Tuomet bendrąjį Šrėdingerio lygties (4.2) sprendinį galime užrašyti integraline forma

$$\psi(\mathbf{r}) = \psi^0(\mathbf{r}) + \frac{m_e}{2\pi\hbar^2} \int G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') V_c(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}') d^3\mathbf{r}'; \quad (4.5)$$

čia ψ^0 tenkina centrinio atomo (t. y. $V_c(\mathbf{r}) = 0$) Šrėdingerio lygtį

$$(\nabla^2 + k^2 - \tilde{V})\psi^0 = 0. \quad (4.6)$$

4.1 Koordinacinis laukas ir fotoelektrono banginė funkcija jame

Norint įvertinti, kokią įtaką šalia esantys atomai turi fotoelektrono banginei funkcijai, reikia apibrėžti koordinacinį lauką $V_c(\mathbf{r})$. Atomų pozicijas centrinio atomo atžvilgiu pažymėkime vektoriais $\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_n$. Tuomet koordinacinį lauką galime užrašyti kaip atskirų atomų kuriamų potencialų v_i sumą:

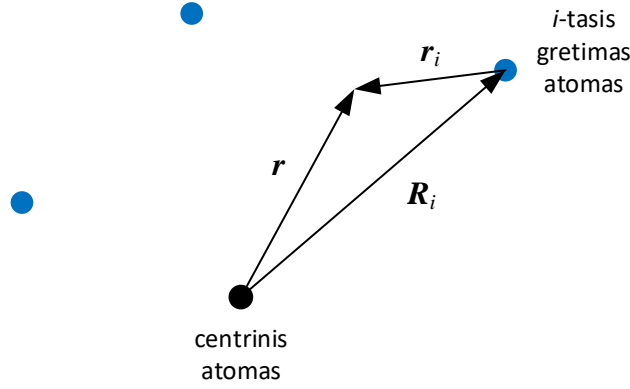
$$V_c(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^n v_i(\mathbf{r}_i); \quad (4.7)$$

čia $\mathbf{r}_i \equiv \mathbf{r} - \mathbf{R}_i$ yra fotoelektrono koordinatė i -tojo gretimo atomo atžvilgiu (9 pav.).

Šiame darbe koordinacinės aplinkos atomo potencialui apibūdinti naudojame nulinio radiuso potencialo modelį [26], kuris apibūdina tik artiveikę elektrono sąveiką su atomu ir kurio veikimas į banginę funkciją išreiškiamas formule

$$v_i\psi = \frac{2\pi\hbar^2}{m_e} \frac{1}{\alpha_i} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \left. \frac{\partial(r_i\psi)}{\partial r_i} \right|_{r_i=0}. \quad (4.8)$$

¹Šiame skyriuje fotoelektrono būsenai ψ_f nebežymime indekso f .



9 pav. Koordinacinės aplinkos schema.

Parametras α_i apibrėžia potencialo stiprumą – kuo jis mažesnis, tuo potencialas stipresnis. Šis parametras lygus atvirkštiniam elektrono tampriosios sklaidos ilgiui b , kuris apibrėžiamas mažų energijų riboje pagal tampriosios sklaidos skerspjūvį σ_{skl} :

$$\lim_{k \rightarrow 0} \sigma_{\text{skl}} = 4\pi b^2. \quad (4.9)$$

Žinodami elektrono tampriosios sklaidos nuo tam tikro atomo skerspjūvį (suskaičiuotos vertės yra pateiktos duomenų bazėje [25]), galime įvertinti nulinio radiuso potencialo parametą. Jis yra skirtingas kiekvienai skirtingai atomų rūšiai. Dėl paprastumo tariame, kad visi koordinacinės aplinkos atomai yra vienodi, tad $\alpha_i = \alpha$.

Bendrojo Šrėdingerio lygties sprendinio forma (4.5) dabar yra

$$\psi(\mathbf{r}) = \psi^0(\mathbf{r}) + \frac{1}{\alpha} \sum_{i=1}^n G(\mathbf{r}, \mathbf{R}_i) \left. \frac{\partial(r_i \psi)}{\partial r_i} \right|_{r_i=0}. \quad (4.10)$$

Norėdami gauti galutinį bendrąjį sprendinį, šioje lygtyje turime išreikšti dydžius $\partial(r_i \psi) / \partial r_i |_{r_i=0}$. Užrašykime pastarąją lygtį patogesne forma:

$$\psi(\mathbf{r}) = \psi^0(\mathbf{r}) + \beta_1 G(\mathbf{r}, \mathbf{R}_1) + \beta_2 G(\mathbf{r}, \mathbf{R}_2) + \dots + \beta_n G(\mathbf{r}, \mathbf{R}_n); \quad (4.11)$$

čia

$$\beta_i = \frac{1}{\alpha} \left. \frac{\partial(r_i \psi)}{\partial r_i} \right|_{r_i=0} \quad (4.12)$$

yra ieškomi dydžiai. Dauginame abi (4.11) lygties puses iš r_1 / α ir skaičiuojame išvestinę pagal r_1 riboje $r_1 \rightarrow 0$ (arba ekvivalenčiai $\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{R}_1$). Turime pirmą lygtį:

$$\beta_1 = \frac{1}{\alpha} \psi^0(\mathbf{R}_1) + \frac{\beta_1}{\alpha} v_1 + \frac{\beta_2}{\alpha} G(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) + \dots + \frac{\beta_n}{\alpha} G(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_n);$$

čia

$$v_i = \left. \frac{\partial}{\partial r_i} [r_i G(\mathbf{r}, \mathbf{R}_i)] \right|_{r_i=0}. \quad (4.13)$$

Tą patį atliekame su r_2, r_3 ir t. t. Gauname lygčių sistemą:

$$\begin{cases} \alpha\beta_1 = \psi^0(\mathbf{R}_1) + \nu_1\beta_1 + G_{12}\beta_2 + G_{13}\beta_3 + \dots + G_{1n}\beta_n, \\ \alpha\beta_2 = \psi^0(\mathbf{R}_2) + G_{21}\beta_1 + \nu_2\beta_2 + G_{23}\beta_3 + \dots + G_{2n}\beta_n, \\ \dots \\ \alpha\beta_n = \psi^0(\mathbf{R}_n) + G_{n1}\beta_1 + G_{n2}\beta_2 + G_{n3}\beta_3 + \dots + \nu_n\beta_n. \end{cases} \quad (4.14)$$

Čia $G_{ij} \equiv G(\mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j)$. Kadangi Gryno funkcija yra simetrinė jos argumentų sukeitimo atžvilgiu, tai $G_{ij} = G_{ji}$. Pažymėkime matricas

$$\mathbf{B} = \begin{pmatrix} \beta_1 \\ \beta_2 \\ \vdots \\ \beta_n \end{pmatrix}, \quad \mathbf{\Psi}^0 = \begin{pmatrix} \psi^0(\mathbf{R}_1) \\ \psi^0(\mathbf{R}_2) \\ \vdots \\ \psi^0(\mathbf{R}_n) \end{pmatrix}, \quad \mathbf{N} = \begin{pmatrix} \nu_1 & G_{12} & \dots & G_{1n} \\ G_{21} & \nu_2 & \dots & G_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ G_{n1} & G_{n2} & \dots & \nu_n \end{pmatrix}. \quad (4.15)$$

Dabar lygčių sistema matriciniu pavidalu yra

$$\alpha\mathbf{B} = \mathbf{\Psi}^0 + \mathbf{N}\mathbf{B}. \quad (4.16)$$

Iš šios lygties galime išreikšti matricą \mathbf{B} :

$$\mathbf{B} = \mathbf{F}\mathbf{\Psi}^0; \quad (4.17)$$

čia

$$\mathbf{F} = (\alpha\mathbf{I} - \mathbf{N})^{-1} \quad (4.18)$$

yra $n \times n$ matrica (\mathbf{I} – vienetinė matrica). Pažymėję

$$\mathbf{G} = \begin{pmatrix} G(\mathbf{r}, \mathbf{R}_1) \\ G(\mathbf{r}, \mathbf{R}_2) \\ \vdots \\ G(\mathbf{r}, \mathbf{R}_n) \end{pmatrix}, \quad (4.19)$$

banginę funkciją (4.11) galime užrašyti pavidalu

$$\psi(\mathbf{r}) = \psi^0(\mathbf{r}) + \mathbf{B}^T\mathbf{G} = \psi^0(\mathbf{r}) + [\mathbf{F}\mathbf{\Psi}^0]^T\mathbf{G} \quad (4.20)$$

arba išreikštai

$$\begin{aligned} \psi(\mathbf{r}) = & \psi^0(\mathbf{r}) + [f_{11}\psi^0(\mathbf{R}_1) + f_{12}\psi^0(\mathbf{R}_2) + \dots + f_{1n}\psi^0(\mathbf{R}_n)]G(\mathbf{r}, \mathbf{R}_1) \\ & + [f_{21}\psi^0(\mathbf{R}_1) + f_{22}\psi^0(\mathbf{R}_2) + \dots + f_{2n}\psi^0(\mathbf{R}_n)]G(\mathbf{r}, \mathbf{R}_2) \\ & + \dots \\ & + [f_{n1}\psi^0(\mathbf{R}_1) + f_{n2}\psi^0(\mathbf{R}_2) + \dots + f_{nn}\psi^0(\mathbf{R}_n)]G(\mathbf{r}, \mathbf{R}_n). \end{aligned} \quad (4.21)$$

Dydžiai f_{ij} yra simetrinės matricos \mathbf{F} elementai ($f_{ij} = f_{ji}$).

4.2 Fotoelektrono Gryno funkcija

Norint apskaičiuoti fotoelektrono banginę funkciją koordinaciniame lauke, reikia žinoti Gryno funkciją. Pirmiausia panagrinėkime paprastesnį atvejį, kai nėra atsižvelgiama į centrinio atomo kuriamą potencialą, t. y. $V(\mathbf{r}) = 0$. Tuomet (4.4) lygties sprendinys yra laisvo elektrono Gryno funkcija ([17] p. 411)

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -\frac{e^{ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}, \quad (4.22)$$

o centrinio atomo lygties (4.6) sprendinys yra plokščioji banga¹

$$\psi^0(\mathbf{r}) = e^{ik \cdot \mathbf{r}}. \quad (4.23)$$

Tokiu atveju visi dydžiai v_i , esantys matricioje \mathbf{N} , yra vienodi:

$$v_i = \left. \frac{\partial}{\partial r_i} [r_i G(\mathbf{r}, \mathbf{R}_i)] \right|_{r_i=0} = -ik. \quad (4.24)$$

Esant tik vienam gretimam atomui, kurio padėtis \mathbf{R} , fotoelektrono banginė funkcija (4.21) yra

$$\begin{aligned} \psi(\mathbf{r}) &= \psi^0(\mathbf{r}) + f \psi^0(\mathbf{R}) G(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \\ &= e^{ik \cdot \mathbf{r}} - \frac{e^{ik \cdot \mathbf{R}} e^{ik|\mathbf{r}-\mathbf{R}|}}{\alpha + ik |\mathbf{r}-\mathbf{R}|}. \end{aligned} \quad (4.25)$$

Čia dydis f (kuris literatūroje vadinamas sklaidos amplitude) apskaičiuojamas pagal (4.18) formulę:

$$f = (\alpha - \nu)^{-1} = \frac{1}{\alpha + ik}. \quad (4.26)$$

Esant daug gretimų atomų, fotoelektrono banginėje funkcijoje (4.21) esančius dydžius f_{ij} patogiau skaičiuoti skaitmeniškai.

Jeigu atsižvelgiame į centrinio atomo kuriamą potencialą $V(\mathbf{r})$, tai Gryno funkciją tenka skaičiuoti skaitmeniškai. Ją patogiu, kaip ir fotoelektrono banginę funkciją, užrašyti dalinių bangų suma

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \sum_{l,m} g_l(r, R) Y_{lm}^*(\hat{\mathbf{R}}) Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}). \quad (4.27)$$

Čia $g_l(r, R)$ yra radialinė Gryno funkcija, tenkinanti radialinę lygtį

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} + k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2} + \frac{2Z(r)}{a_0 r} \right] g_l(r, R) = \frac{\delta(r-R)}{r^2} \quad (4.28)$$

ir kraštines sąlygas

$$g_l(0, R) = 0, \quad g_l(r, R) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \frac{e^{ikr+\delta}}{r}. \quad (4.29)$$

Galima parodyti, kad šias sąlygas tenkinanti radialinė Gryno funkcija gali būti sukonstruota iš homogeninės (4.28) lygties (dešinioji pusė lygi nuliui) dviejų tiesiškai nepriklausomų sprendinių $U_l(r)$ ir $W_l(r)$:

$$g_l(r, R) = \begin{cases} k[W_l(R)U_l(r) - iU_l(R)U_l(r)], & \text{kai } r < R, \\ k[U_l(R)W_l(r) - iU_l(R)U_l(r)], & \text{kai } r > R. \end{cases} \quad (4.30)$$

¹Dėl patogumo fotoelektrono banginės funkcijos ψ ir matricinio elemento X (2.16) išraiškose neberašome \sqrt{V} , nes skaičiuojant matricinį elementą šis dydis vis tiek susiprastina.

$U_l(r)$ yra reguliarusis homogeninės lygties sprendinys¹, $U_l(0) \neq \infty$, o $W_l(r)$ – nereguliarusis, $W_l(0) = \infty$. Laisvo fotoelektrono Gryno funkcijos atveju (4.22) reguliarusis ir nereguliarusis sprendiniai yra Beselio pirmos ir antros rūšies funkcijos: $U_l(r) = j_l(kr)$, $W_l(r) = y_l(kr)$.

Gryno funkciją užrašius dalinių bangų suma, dydžiai ν_i (4.13) apskaičiuojami pagal formulę

$$\nu_i = -ik \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) U_l(R)^2. \quad (4.31)$$

Laivo elektrono atveju šioje formulėje esanti suma lygi 1. Patikrinta, kad naudojant tikslią radialinę funkciją $U_l(R)$ suma nedaug skiriasi nuo 1, su sąlyga, kad ties R jau $Z(R) = 1$. Tokiu atveju skaičiuodami fotojonizacijos skerspjūvį galime tarti, kad visi $\nu_i = -ik$.

4.3 Fotojonizacijos skerspjūvis esant vienam gretimam atomui

Suskaičiuokime atomo fotojonizacijos skerspjūvį esant vienam gretimam nulinio radiuso potencialo atomui, kurio koordinatė \mathbf{R} . Fotoelektrono banginė funkcija yra

$$\psi(\mathbf{r}) = \psi^0(\mathbf{r}) + f \psi^0(\mathbf{R}) G(\mathbf{r}, \mathbf{R}). \quad (4.32)$$

Banginę funkciją užrašome sutrumpintai:

$$\psi = \psi^0 + \psi^\Delta. \quad (4.33)$$

Turime suskaičiuoti matricinį elementą

$$X = \sqrt{\frac{1}{a_0^5}} \langle \psi | \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{r} | \psi_i \rangle \quad (4.34)$$

ir fotojonizacijos skerspjūvį

$$\sigma = \frac{\alpha}{4\pi} a_0^2 \mathcal{E} \sqrt{\mathcal{E} - \mathcal{E}_0} \frac{N_l}{2l+1} \sum_{m=-l}^l \int |X|^2 d\Omega_k. \quad (4.35)$$

Atsižvelgę į tai, kad fotoelektrono banginė funkcija sudaryta iš dviejų dalių, turime

$$X = \sqrt{\frac{1}{a_0^5}} \left[\langle \psi^0 | \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{r} | \psi_i \rangle + \langle \psi^\Delta | \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{r} | \psi_i \rangle \right] \quad (4.36)$$

arba sutrumpintai

$$X = X^0 + X^\Delta. \quad (4.37)$$

Matricinį elementą X^0 esame suskaičiavę 2.3 skyrelyje (2.37), tad lieka X^Δ . Gryno funkciją $G(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ užrašius dalinių bangų suma (4.27), X^Δ skaičiavimas tampa analogiškas X^0 skaičiavimui. Gauname

$$X^\Delta = [f \psi^0(\mathbf{R})]^* \sqrt{4\pi} [K_{l-1}^\Delta \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{h}_{l-1}(\hat{\mathbf{R}}) + K_{l+1}^\Delta \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{h}_{l+1}(\hat{\mathbf{R}})]; \quad (4.38)$$

¹Reguliarusis sprendinys $U_l(r)$ iš tiesių yra fotoelektrono radialinė funkcija $R_{kl}(r)$, nes (4.28) lygties homogeninė forma yra ta pati radialinė lygtis (2.25) fotoelektrono radialinei funkcijai.

čia $K_{l'}^{\Delta}$ yra radialinis integralas:

$$K_{l'}^{\Delta} = \frac{1}{\sqrt{a^5}} \int_0^{\infty} r^3 g_{l'}^*(r, R) R_{nl}(r) dr. \quad (4.39)$$

Tariame, kad gretimo atomo atstumas R yra pakankamai didelis ir ties juo elektrono pradinė banginė funkcija jau yra artima nuliui (ši prielaida būtina, nes neatsižvelgiame į gretimo atomo įtaką elektrono pradinei banginei funkcijai). Tad skaičiuodami radialinį integralą imame tik $r < R$ radialinės Gryno funkcijos (4.30) dalį:

$$K_{l'}^{\Delta} \approx \frac{1}{\sqrt{a^5}} \int_0^R r^3 g_{l'}^*(r, R) R_{nl}(r) dr = k[W_{l'}(R) - iU_{l'}(R)]K_{l'}^0; \quad (4.40)$$

čia $K_{l'}^0$ yra elektrono pradinės ir galinės būsenų radialinių funkcijų integralas (2.35).

Užrašykime pilnutinio matricinio elemento modulio kvadratą:

$$|X|^2 = |X^0 + X^{\Delta}|^2 = |X^0|^2 + |X^{\Delta}|^2 + 2 \operatorname{Re}\{(X^0)^* X^{\Delta}\}.$$

Įstate matricinių elementų išraiškas, susumavę pagal galimas pradinės būsenos m vertes, suintegravę pagal vektoriaus \mathbf{k} erdvinius kampus ir suvidurkinę pagal elektrinio vektoriaus $\hat{\mathbf{e}}$ kryptis gauname tokią išraišką:

$$\begin{aligned} \sum_{m=-l}^l \int |X|^2 d\Omega_{\mathbf{k}} &= \frac{16\pi^2}{3} l \left[(K_{l-1}^0)^2 + |f|^2 |K_{l-1}^{\Delta}|^2 + 2U_{l-1}(R) K_{l-1}^0 \operatorname{Re}\{f^* K_{l-1}^{\Delta}\} \right] \\ &+ \frac{16\pi^2}{3} (l+1) \left[(K_{l+1}^0)^2 + |f|^2 |K_{l+1}^{\Delta}|^2 + 2U_{l+1}(R) K_{l+1}^0 \operatorname{Re}\{f^* K_{l+1}^{\Delta}\} \right]. \end{aligned} \quad (4.41)$$

Užrašykime $K_l^{\Delta} = K_l^0 Q_l$, kur

$$Q_l = k[W_l(R) - iU_l(R)]. \quad (4.42)$$

Tuomet fotojonizacijos skerspjūvio (4.35) išraiška įgauna pavidalą

$$\sigma = \sigma_{l-1}^0 [1 + \chi_{l-1}] + \sigma_{l+1}^0 [1 + \chi_{l+1}]; \quad (4.43)$$

čia σ_{l-1}^0 ir σ_{l+1}^0 yra pavienio atomo fotojonizacijos skerspjūvio (2.40) dvi dalys, o dydis χ_l yra narys, atsirandantis dėl gretimo atomo įtakos:

$$\chi_l(k) = |f|^2 |Q_l|^2 + 2U_l(R) \operatorname{Re}\{f^* Q_l\}. \quad (4.44)$$

Visi šioje formulėje esantys dydžiai yra fotoelektrono banginio skaičiaus k funkcijos.

Jei naudojama laisvo elektrono Gryno funkcija, tuomet reguliarioji ir neregulioji funkcijos yra Beselio pirmos ir antros rūšies funkcijos: $U_l(R) = j_l(kR)$, $W_l(R) = y_l(kR)$. Jei elektronas yra 1s pradinėje būsenoje, tai jis emituojamas tik į $l = 1$ ištisinio spektro būseną. Tuomet fotojonizacijos skerspjūvis yra $\sigma = \sigma^0 [1 + \chi]$, kur funkcija χ išreikštai turi tokį pavidalą [16]:

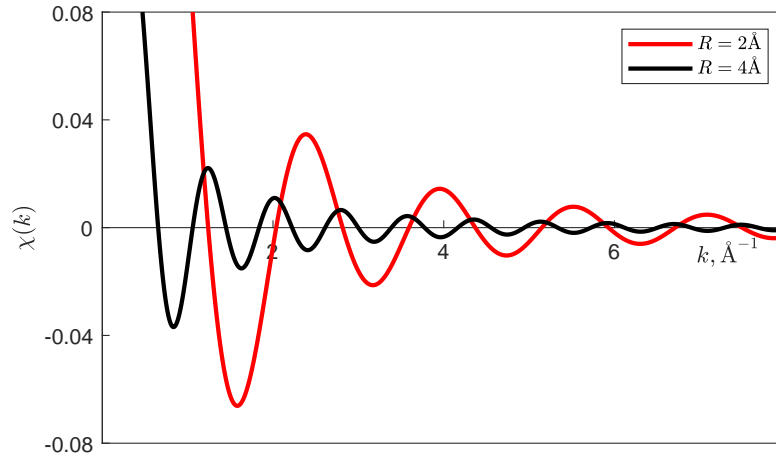
$$\chi(k) = \left(\frac{1}{(kR)^2} + \frac{1}{(kR)^4} \right) \frac{k}{\sqrt{\alpha^2 + k^2}} \sin(2kR + \delta(k)); \quad (4.45)$$

čia fazė

$$\delta(k) = \begin{cases} \delta_0(k) & \text{kai } (\alpha R^2 + 2R)k^2 - \alpha > 0, \\ \delta_0(k) \pm \pi, & \text{kai } (\alpha R^2 + 2R)k^2 - \alpha < 0, \end{cases} \quad (4.46)$$

$$\delta_0(k) = \text{atan}\left(\frac{-R^2 k^3 + (2\alpha R + 1)k}{(\alpha R^2 + 2R)k^2 - \alpha}\right).$$

Matome, kad funkcija $\chi(k)$ yra osciliuojanti, jos kampinis dažnis lygus dvigubam atstumui iki gretimo atomo. Ji pavaizduota 10 pav.



10 pav. 1s būsenos osciliacijų funkcija (4.45), esant dviem skirtingiems gretimo atomo atstumams R (potencialo parametras $\alpha = 2 \text{ \AA}^{-1}$).

Osciliacijų funkcija $\chi(k)$ priklauso tik nuo elektrono galinės būsenos ir nepriklauso nuo pradinės – ji yra vienoda visoms to paties l pradinėms elektrono būsenoms (su sąlyga, kad pradinių būsenų radialinės funkcijos yra lygios nuliui ties atstumu R). Kadangi $\sigma_{l+1}^0 \gg \sigma_{l-1}^0$, tai χ_{l+1} osciliacijos turi daug didesnę įtaką nei χ_{l-1} . Fotojonizacijos skerspjūvį užrašę pavidalu

$$\sigma = \sigma^0[1 + \chi], \quad (4.47)$$

osciliuojančią funkciją $\chi(k)$ galime užrašyti taip:

$$\chi = \frac{\sigma - \sigma^0}{\sigma^0}. \quad (4.48)$$

Tokiu būdu apskaičiuota osciliacijų funkcija silpnai priklauso nuo fotojonizacijos skerspjūvių σ_{l-1}^0 ir σ_{l+1}^0 .

4.4 Fotojonizacijos skerspjūvis esant daug gretimų atomų

Suskaičiuokime atomo fotojonizacijos skerspjūvį esant tam tikram gretimų atomų koordinaciniam apsupimui. Fotoelektrono banginė funkcija esant n gretimų atomų išreiškiama (4.21) formule. Šiuo atveju skaičiuodami matricinį elementą X^Δ gauname ankstesniame skyrelyje išvestos išraiškos (4.38) apibendrinimą:

$$X^\Delta = \sqrt{4\pi} \sum_{i,j} [f_{ij}\psi^0(\mathbf{R}_j)]^* [K_{l-1}^0 Q_{l-1}(\mathbf{R}_i) \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{h}_{l-1}(\hat{\mathbf{R}}_i) + K_{l+1}^0 Q_{l+1}(\mathbf{R}_i) \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{h}_{l+1}(\hat{\mathbf{R}}_i)]; \quad (4.49)$$

čia

$$Q_l(\mathbf{R}_i) = k[W_l(\mathbf{R}_i) - iU_l(\mathbf{R}_i)]. \quad (4.50)$$

Norėdami suskaičiuoti osciliacijų funkciją, turime X^Δ modulio kvadratą suintegruoti pagal vektoriaus \mathbf{k} erdvinius kampus, susumuoti pagal pradinės būsenos galimas m vertes ir suvidurkinti pagal $\hat{\mathbf{e}}$ kryptis. Pirmiausia tai atlikime 1s lygmeniui ir, iliustracijos tikslais, pavaizduokime vandenilio atomo fotojonizacijos skerspjūvį.

Vandenilio atomas, 1s lygmuo

1s būsenos atveju X^Δ išraiška supaprastėja – lieka tik $l + 1 = 1$ nariai, o $\mathbf{h}_1(\hat{\mathbf{R}}_i) = \hat{\mathbf{R}}_i$. Be to, nereikia sumuoti pagal m vertes. Galutinį fotojonizacijos skerspjūvio skaičiavimo rezultatą užrašome pavidalu

$$\sigma = \sigma^0 [1 + \chi], \quad (4.51)$$

kuriame χ dabar yra

$$\chi(k) = \sum_{i,j} \sum_{k,l} f_{ij} f_{kl}^* U_0(\mathbf{R}_{jl}) Q_1(\mathbf{R}_i) Q_1^*(\mathbf{R}_k) (\hat{\mathbf{R}}_i \cdot \hat{\mathbf{R}}_k) + 2 \sum_{i,j} U_1(\mathbf{R}_j) \text{Re}\{f_{ij}^* Q_1(\mathbf{R}_i)\} (\hat{\mathbf{R}}_i \cdot \hat{\mathbf{R}}_j); \quad (4.52)$$

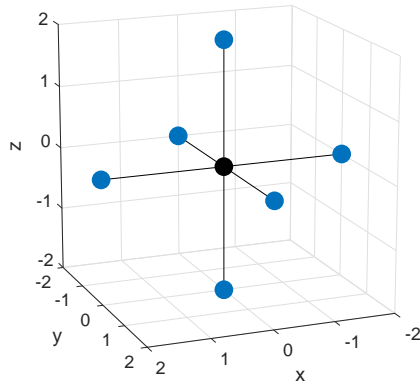
čia $R_{jl} \equiv (\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_l)/|\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_l|$ yra atstumai tarp atomų ($R_{jj} = 0$ ir tada $U_0(\mathbf{R}_{jj}) = 1$).

Osciliacijų funkcija (4.52) apibūdina daugkartinę fotoelektrono sklaidą nuo visų koordinacinės aplinkos atomų. Iš viso tenka suskaičiuoti $n^4 + n^2$ narių (n – atomų skaičius), o tai reikalauja daug kompiuterio resursų. Galime daryti supaprastinimą – įskaityti fotoelektronų sklaidą nuo kiekvieno atomo tik vieną kartą. Tuomet pilnutinė χ funkcija tiesiog yra atskirų osciliacijų funkcijų (4.44) suma:

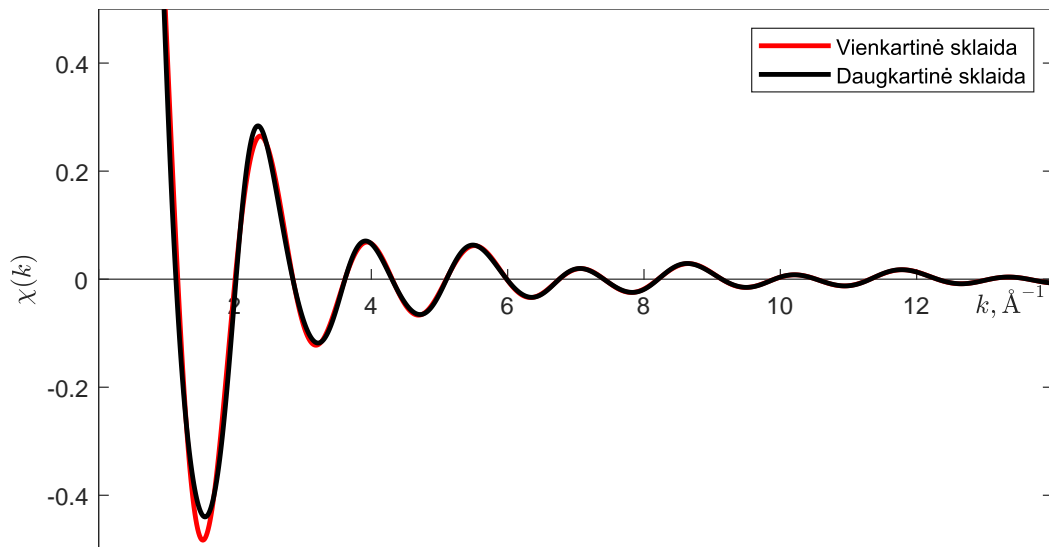
$$\chi(k) = \sum_i [|f|^2 |Q_1(\mathbf{R}_i)|^2 + 2U_1(\mathbf{R}_i) \text{Re}\{f^* Q_1(\mathbf{R}_i)\}]. \quad (4.53)$$

Toks vienkartinės sklaidos modelis yra gerokai paprastesnis, nes reikia suskaičiuoti tik $2n$ narių.

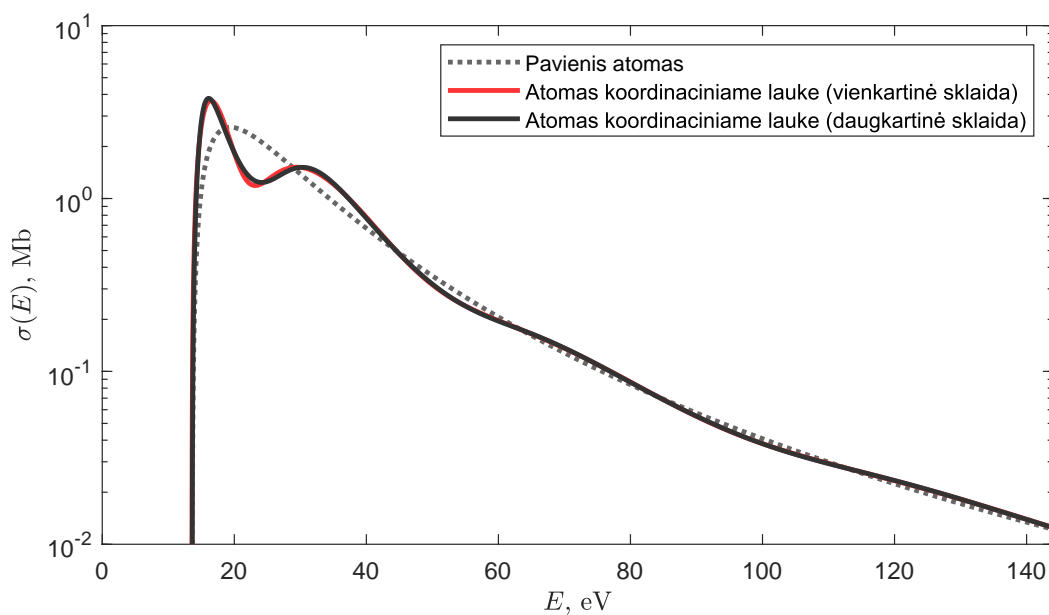
Funkciją $\chi(k)$ skaičiuokime atomus išdėstę kubinėje gardelėje. Gardelės konstantą pasirenkame $a = 2 \text{ \AA}$, tokia vertė artima tipinėms realių kristalų gardelių konstantų vertėms. Tam, kad būtų paprasčiau skaičiuoti osciliacijų funkciją daugkartinės sklaidos atveju, naudojame plokščiosios bangos aproksimaciją, t. y. $U_l(\mathbf{R}_i) = j_l(kR_i)$. Norint apskaičiuoti dydžius f_{ij} , reikia pasirinkti potencialo parametro α vertę. Ją įvertiname 4.1 skyrelyje aprašytu būdu, $\alpha = 1,9 \text{ \AA}^{-1}$. Pirmiausia pridėkime vieną koordinacinę sferą (11 pav.), kurioje yra šeši atomai, nuo centrinio atomo nutolę per a . Suskaičiuota funkcija $\chi(k)$ vienkartinės ir daugkartinės sklaidos atvejais pavaizduota 12 pav. Matyti, kad esant tokiam koordinaciniam apsupimui abu modeliai praktiškai sutampa. Atitinkamas vandenilio atomo fotojonizacijos skerspjūvis tiek koordinacinio apsupimo, tiek pavienio atomo atvejais pavaizduotas 13 pav.



11 pav. Kubinės gardelės ($a = 2 \text{ \AA}$) pirmoji koordinacinė sfera – šeši atomai, nuo centrinio atomo nutolę per a .

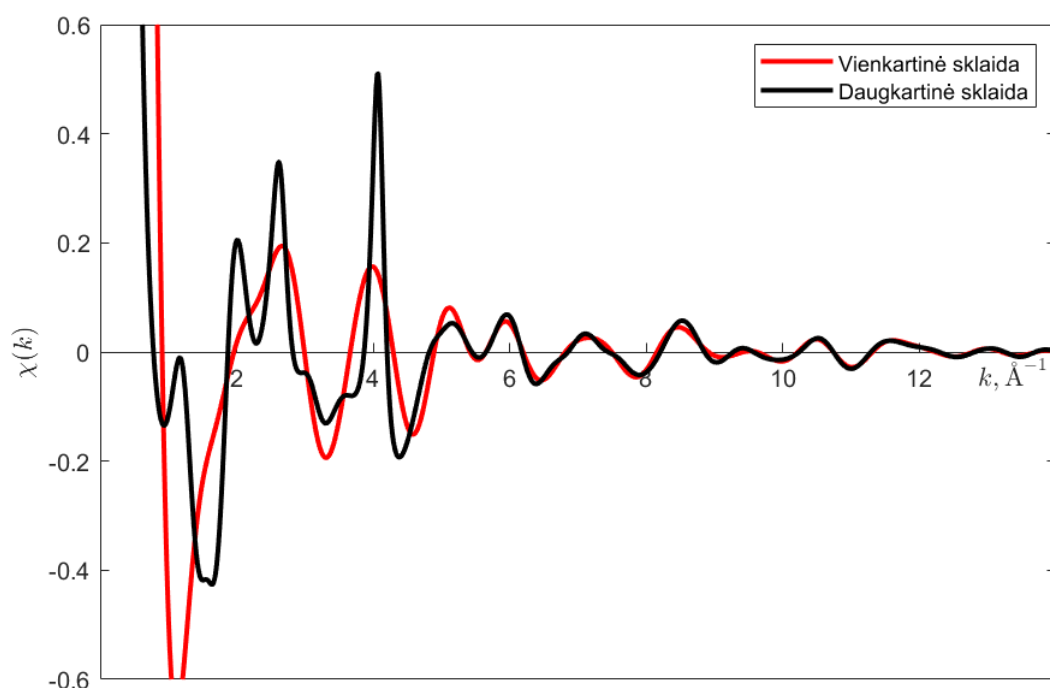


12 pav. Osciliacijų funkcija esant kubinės gardelės pirmos koordinacinės sferos apsupimui (plokščiosios bangos aproksimacija).



13 pav. Vandenilio fotojonizacijos skerspjūvio priklausomybė nuo fotono energijos esant kubinės gardelės pirmos koordinacinės sferos apsupimui (plokščiosios bangos aproksimacija).

Kuo daugiau koordinacinių sferų pridėsime, tuo daugiau osciliacijų matysime funkcijoje $\chi(k)$. Tačiau kuo šios sferos yra toliau nuo centrinio atomo, tuo jų įtaka mažesnė. 14 pav. pavaizduota suskaičiuota osciliacijų funkcija esant keturioms koordinacinėms sferoms. Atstumai iki kiekvienos iš keturių koordinacinių sferų atitinkamai yra a , $\sqrt{2}a$, $\sqrt{3}a$, $2a$, o atomų kiekvienoje sferoje atitinkamai yra 6, 12, 8, 6. Tolimesnių koordinacinių sferų pridėjimas jau tik nežymiai keičia funkcijos $\chi(k)$ formą. Esant daugiau atomų, išryškėja skirtumai ir tarp daugkartinės bei vienkartinės sklaidos modelių – daugkartinė sklaida lemia daugiau aštresnių osciliacijų.



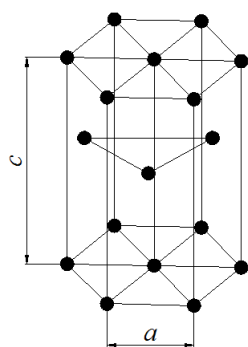
14 pav. Osciliacijų funkcija esant kubinės gardelės pirmų keturių koordinacinių sferų apsupimui (plokščiosios bangos aproksimacija).

Cinko atomas, 3d lygmuo

Daugiaelektronio atomo atveju negalime taikyti plokščiosios bangos aproksimacijos, tad tikslus osciliacijų funkcijos skaičiavimas įskaitant daugkartinę sklaidą reikalauja daug kompiuterio resursų. To daryti neverta, nes gautos osciliacijos vis tiek nėra tikslios dėl netikslaus nulinio radiuso potencialo modelio, kuris iškreipia osciliacijų fazes bei amplitudes. Tad paprasčiausia atsižvelgti tik į vienkartinę sklaidą. Fotojonizacijos skerspjūvis užrašomas ta pačia (4.43) išraiška, o vieną iš dviejų galimų l verčių atitinkanti osciliacijų funkcija yra visų atomų įtakų suma:

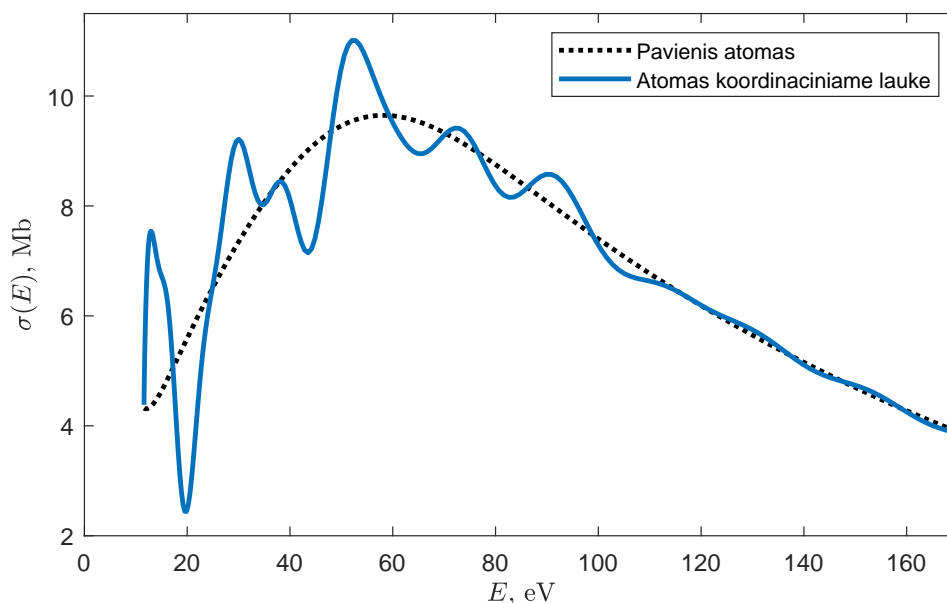
$$\chi_l(k) = \sum_i [|f|^2 |Q(R_i)|^2 + 2U_l(R_i) \text{Re}\{f^* Q_l(R_i)\}]. \quad (4.54)$$

Realiame cinko kristale atomai išsidėstę heksagoninėje tankiosios sanglaudos (HCP – *hexagonal close-packed*) gardelėje (15 pav.), kurios konstantos yra $a = 2,66 \text{ \AA}$, $c = 4,95 \text{ \AA}$. Potencialo parametro vertę parenkame 4.1 skyrelyje aprašytu būdu, $\alpha = 1,3 \text{ \AA}^{-1}$.



15 pav. Heksagoninė tankiosios sanglaudos gardelė.

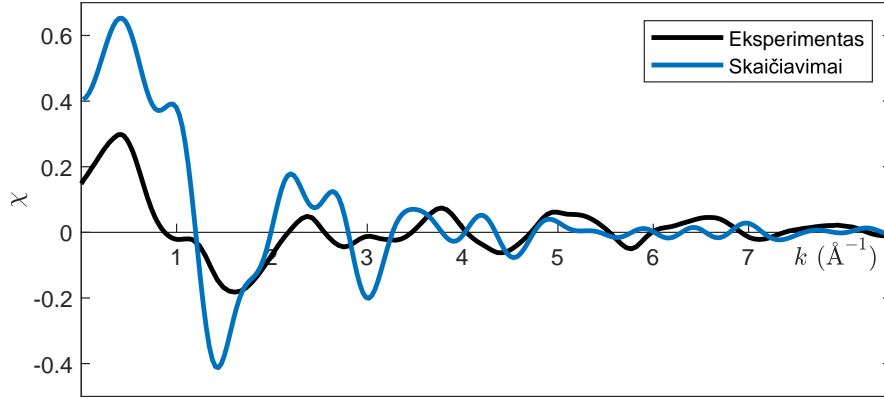
Fotojonizacijos skerspjūvio priklausomybėje nuo fotono energijos osciliacijos labiausiai lemia patys artimiausi atomai. Tolimesnių atomų lemiamų osciliacijų amplitudė mažesnė ir dažnis didesnis. Realioje medžiagoje fotoelektronas nuo gretimo atomo gali sklaidytis ir netampriai (sužadindamas atomą). Taip pat, kol fotoelektronas keliauja link gretimo atomo, jo paliktos skylės vietą gali užimti kitas elektronas iš aukštesnio lygmens. Visa tai lemia, kad fotoelektronas turi vidutinį laisvojo lėkio kelią – ku toliau yra gretimas atomas, tuo mažiau tikėtina, kad elektronui sugrįžus prie centrinio atomo šis bus toje pačioje būsenoje. Fotoelektrono, turinčio energiją iki 300 eV, laisvojo lėkio kelias neviršija 26 Å, todėl skaičiuojant osciliacijų funkciją nereikėtų įskaityti atomų, esančių toliau nei 13 Å. Be to, tolimų atomų įskaitymas nėra tikslingas ir dėl to, kad didesnę įtaką turi tie elektronai, kurie sklaidosi nuo pačių artimiausių atomų kelis kartus, nei tie, kurie atsispindi nuo tolimų atomų vieną kartą. Tačiau šios daugkartinės sklaidos įtakos čia neįtraukiame, tad netikslinga atsižvelgti ir į menkesnę tolimų atomų įtaką. 16 pav. pavaizduotas cinko 3d lygmens fotojonizacijos skerspjūvio skaičiavimo rezultatas įskaitant atomus, esančius 13 Å spinduliu (tai iš viso 86 atomai).



16 pav. Cinko 3d lygmens fotojonizacijos skerspjūvio priklausomybė nuo fotono energijos esant HCP gardelės koordinaciniam apsupimui (atsižvelgta tik į vienkartinę sklaidą).

5 Skaičiavimo rezultatų aptarimas

Osciliacijų funkcija yra matuojama XAFS spektroskopijoje. 17 pav. palyginta eksperimentiškai išmatuota [27] ir šiame darbe aprašytu metodu (atsižvelgiant tik į vienkartinę sklaidą) suskaičiuota cinko 1s lygmens osciliacijų funkcija. Geriausias atitikimas gautas įskaitant atomus 13,4 Å spinduliu nuo centrinio atomo (iš viso 98 atomai). Atskirų osciliacijų amplitudžių ir fazių neatitikimus labiausiai lemia netikslus nulinio radiuso potencialo modelis, kuriuo apibūdinami gretimi atomai. Tačiau bendras teorinės $\chi(k)$ funkcijos pobūdis yra toks pats kaip ir išmatuotosios.



17 pav. Eksperimentiškai išmatuota ir šiame darbe suskaičiuota cinko 1s lygmens osciliacijų funkcija atomams esant HCP kristalinėje gardelėje. Eksperimento duomenys iš [27].

Suskaičiavę osciliacijų funkciją cinko 3d lygmens atveju, galime apskaičiuoti šakojimosi santykį, kuris dabar yra

$$B(E) = \frac{\sigma_{5/2}^0}{\sigma_{3/2}^0} \frac{1 + \chi^+}{1 + \chi^-}; \quad (5.1)$$

čia $\chi^+ = \chi(\sqrt{E - E_0^{(5/2)}})$, $\chi^- = \chi(\sqrt{E - E_0^{(3/2)}})$. Kadangi $E_0^{(5/2)} = E_0^{(3/2)} - \Delta_{so}$, tai skleidami (5.1) funkciją Teiloro eilute pagal Δ_{so} ir palikdami tik tiesinį narį gauname išraišką

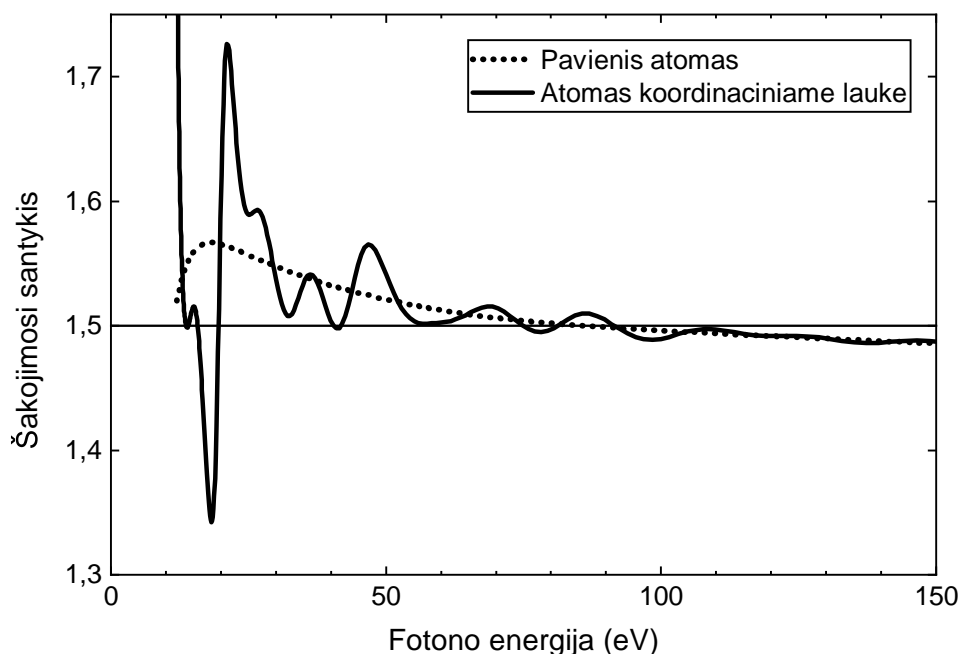
$$B(E) = B^0(E) [1 + \xi(E)], \quad (5.2)$$

kurioje $B^0 = \sigma_{5/2}^0 / \sigma_{3/2}^0$, o

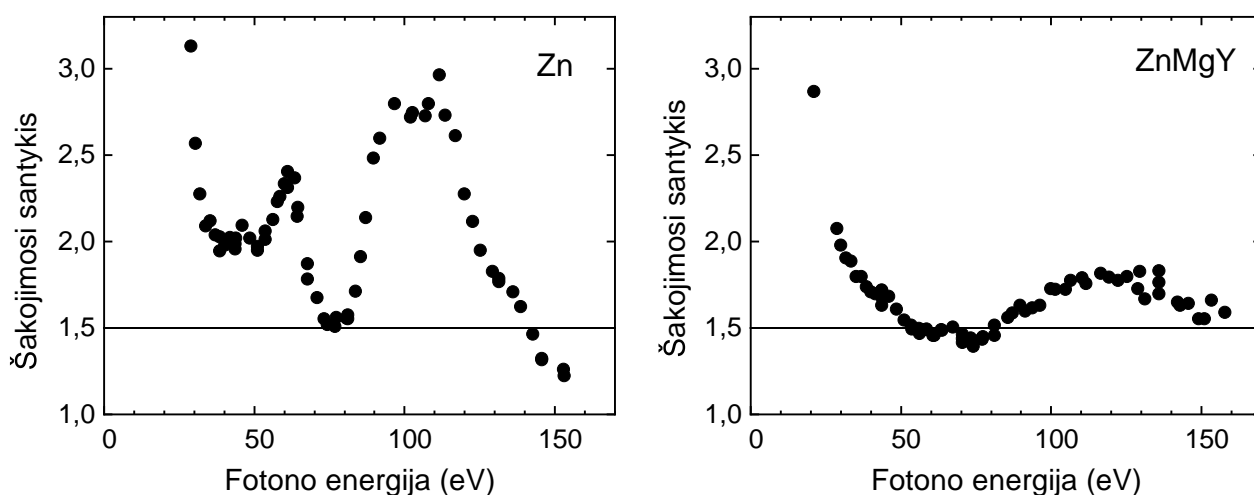
$$\xi(E) = \frac{\Delta_{so}}{1 + \chi^-(E)} \frac{d\chi^-}{dE}. \quad (5.3)$$

Matome, kad fotoelektronų sklaida moduliuoja šakojimosi santykį $B^0(E)$ (3.30), kurią lemia atominiai efektai. Ši moduliacija $\xi(E)$ apytiksliai lygi osciliacijų funkcijos išvestinei, padaugintai iš suskilusių lygmenų tarpo. Vadinas, $\xi(E)$ osciliacijų dažniai yra tokie patys kaip ir $\chi(E)$, o $\xi(E)$ amplitudė proporcinga tarpui tarp suskilusių lygmenų. Suskaičiuotas cinko 3d lygmens šakojimosi santykis, panaudojant tą pačią osciliacijų funkciją kaip ir 16 pav., pavaizduotas 18 pav.

19 pav. pateikti šakojimosi santykio matavimo duomenys, gauti 1 skyriuje aprašytame fotoelektronų spektroskopijos eksperimente. Matyti, kad šakojimosi santykio oscilacijos kristaliniame cinke ir ZnMgY kvazikristale gerokai skiriasi (kituose kvazikristaluose stebėta panaši $B(E)$ priklausomybė). Galima manyti, kad tai susiję su skirtinga šių medžiagų struktūra. Kristaliniame cinke



18 pav. Suskaičiuota cinko 3d lygmens šakojimosi santykio priklausomybė nuo fotono energijos. Horizontaliu brūkšniu pažymėtas statistinis santykis $3/2$.



19 pav. Eksperimentiškai išmatuota cinko 3d lygmens šakojimosi santykio priklausomybė nuo fotono energijos kristaliniame cinke ir ZnMgY kvazikristale. Horizontaliu brūkšniu pažymėtas statistinis santykis $3/2$.

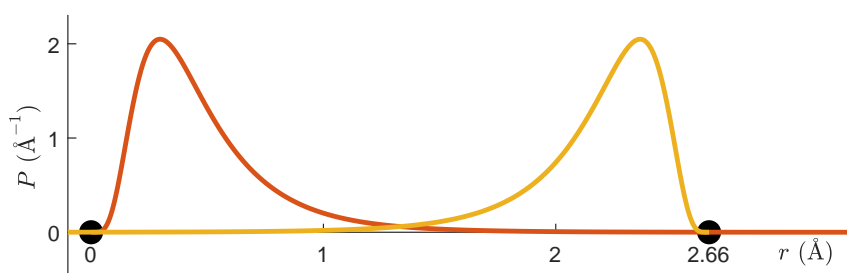
atomai išsidėstę heksagoninėje tankiosios sanglaudos gardelėje ir kiekvieno cinko atomo koordinacinis apsupimas yra vienodas. Tuo tarpu kvazikristalas yra tvarkinga, bet neperiodinė struktūra. Tai reiškia, kad cinko atomai yra daugelyje skirtingų koordinacinių aplinkų, kurios skiriasi koordinaciniu skaičiumi, atomų rūšimis ir tarpatominiais atstumais. Todėl cinko, esančio kvazikristale, 3d lygmens šakojimosi santykio matavimuose turėtų būti matoma vidutinė visų koordinacinių aplinkų įtaka.

Remiantis šiame darbe atlikta teorine analize galima teigti, kad 19 pav. ZnMgY kvazikristalo atveju matoma vieno periodo osciliacija negali būti siejama su fotoelektrono banginės funkcijos pokyčiu dėl sklaidos nuo gretimų atomų. Osciliacijos pradžia yra maždaug ties 40 eV fotono energija ir pabaiga ties 150 eV. Fotoelektrono banginio skaičiaus k erdvėje tai atitinka maždaug 3 \AA^{-1} periodą.

Turėdami omeny, kad R atstumu esanti koordinacinė sfera apytiksliai lemia osciliaciją $\sin(2kR)$, matome, kad koordinacinės sferos atstumas turėtų būti apie 1 \AA . Tačiau eksperimentiškai nustatyta, kad vidutinis atstumas iki artimiausios koordinacinės sferos ZnMgY kvazikristale yra apie 3 \AA [28].

Kristalinio cinko atveju akivaizdu, kad teorinis modelis neatitinka eksperimentinių duomenų (plg. 18 pav. ir 19 pav. Zn). Pirmiausia į akis krenta gerokai didesnis eksperimentiškai stebėto šakojimosi santykio nuokrypis nuo statistinės vertės. Didelis maksimumas ties $90\text{--}130 \text{ eV}$ fotono energija greičiausiai negali būti siejamas su fotoelektronų sklaida. Visgi galima pastebėti tam tikrų kokybinių sutapimų. Tiek teoriniame modelyje, tiek matavimo duomenyse šakojimosi santykis didžiojoje energijų dalyje yra didesnis už statistinę vertę (bet tai lemia ne fotoelektronų sklaida, bet skirtingi pavienių atomų fotojonizacijos skerspjūviai iš suskilusių lygmenų). Fotoelektronų sklaida greičiausiai lemia 19 pav. Zn ties $40\text{--}50 \text{ eV}$ ir $95\text{--}115 \text{ eV}$ energijomis matomas mažos amplitudės trumpo periodo osciliacijas.

Turint omenyje, kad suskaičiuota osciliacijų funkcija savo pobūdžiu nedaug skiriasi nuo eksperimentiškai matuojamos, galima teigti, kad specifinę cinko $3d$ lygmens šakojimosi santykio formą kristaliniame cinke (kaip ir ZnMgY kvazikristale) lemia ne fotoelektronų būsenų pokytis dėl sklaidos nuo gretimų atomų. Šiame darbe fotojonizacijos skerspjūvis skaičiuotas atsižvelgiant į koordinacinės aplinkos įtaką tik fotoelektronų būsenoms. Tačiau neatsižvelgta į įtaką atomo elektronų orbitalėms. Cinko atomo artimiausias kaimynas kristale yra už $2,66 \text{ \AA}$. Iš 20 pav. matyti, kad tokiu atstumu vienas nuo kito esančių atomų $3d$ orbitalių tikimybės tankiai šiek tiek persikloja. Vadinasi, šiose orbitalėse esantys gretimų atomų elektronai tarpusavyje sąveikauja. Be to, $4s$ orbitalės kristale formuoja laidumo juostą ir jų elektronai išplinta po visą bandinį. Visa tai lemia efektinio potencialo, kurį jaučia elektronai surištosiose būsenose, pokytį, o dėl šio pakinta ir elektronų orbitalės. Kad pokytis tikrai yra, leidžia manyti ir faktas, kad eksperimente išmatuotas lygmenų suskilimas dėl sukinių ir orbitos sąveikos yra $0,59 \text{ eV}$, tuo tarpu pavienių atomų atveju apskaičiuota vertė yra $0,36 \text{ eV}$. Gali būti, kad ryškesni elektronų $3d_{5/2}$ ir $3d_{3/2}$ orbitalių skirtumai stiprina osciliuojantį efektą, kurį lemia fotoelektronų sklaida, ir didina osciliuojančio šakojimosi santykio nuokrypius nuo statistinės vertės.



20 pav. Elektronų $3d$ orbitalių tikimybės tankis $P(r) = r^2 R_{32}(r)^2$ tarp dviejų gretimų cinko kristalo atomų.

Giliems atomo lygmenims koordinacinės aplinkos įtaka elektrono orbitalėms turėtų būti daug mažesnė. Todėl skaičiuojant šių lygmenų fotojonizacijos skerspjūvį užtenka atsižvelgti tik į fotoelektrono banginės funkcijos pokytį. Patobulinus koordinacinės aplinkos kuriamo potencialo modelį, šiame darbe aprašytą gilių lygmenų fotojonizacijos skerspjūvio skaičiavimo metodą būtų galima taikyti analizuojant rentgeno spindulių sugerties ir fotoelektronų emisijos spektroskopijose atliekamų matavimų duomenis.

Išvados

- Fotoelektrono būsenos pokytis dėl sklaidos nuo koordinacinės aplinkos atomų fotojonizacijos skerspjūvio priklausomybėje nuo fotono energijos $\sigma(E) = \sigma^0(E)[1 + \chi(E)]$ lemia smulkiąją struktūrą $\chi(E)$, kuri yra oscilijuojanti funkcija (čia $\sigma^0(E)$ – pavienio atomo fotojonizacijos skerspjūvis).
- Apskaičiuota osciliacijų funkcija $\chi(E)$ savo pobūdžiu yra panaši į eksperimentiškai matuojamą: apytiksliai sutampa amplitudė, osciliacijų dažniai. Konkrečius nesutapimus labiausiai lemia netikslus nulinio radiuso potencialo modelis, kuriuo šiame darbe apibūdinami gretimų atomų kuriami potencialai.
- Šakojimosi santykio nuokrypis nuo statistinės vertės egzistuoja net ir nesant koordinacinės aplinkos – jį lemia skirtingos skilimo lygmenų energijos ir skirtingos elektrono orbitalių radialinės funkcijos šiuose lygmenyse. Esant koordinacinei aplinkai dėl fotoelektronų sklaidos šakojimosi santykis osciluoja, osciliacijos apytiksliai proporcingos $\chi(E)$ funkcijos išvestinei ir tarpui tarp suskilusių lygmenų.
- Kristaliniame cinke stebėti 3d lygmens šakojimosi santykio dideli nuokrypiai nuo statistinės vertės $3/2$ (išskyrus taip pat matomus mažos amplitudės ir trumpo periodo nuokrypius) negali būti siejami vien tik su fotoelektrono būsenos pokyčiu dėl sklaidos nuo gretimų atomų. Taip pat su tuo negali būti siejama ir cinko kvazikristaluose matyta ilgo periodo osciliacija.
- Šiuos šakojimosi santykio nuokrypius gali lemti koordinacinio apsupimo įtaka elektronų orbitalėms, į kurią šiame darbe aprašytame fotojonizacijos skerspjūvio skaičiavimo metode nėra atsižvelgta. Ši įtaka taip pat gali stipinti osciliacijas, kurias lemia fotoelektronų sklaida.

Literatūros sąrašas

- [1] A. Suchodolskis. Photoelectron and Optical Spectroscopy of i-ZnMg(Y,Ho,Er) Quasicrystals (Doctoral dissertation), Pusuaidininkų fizikos institutas (2004) * A. Suchodolskis, W. Assmus, J. Babonas, L. Giovanelli, U. O. Karlsson, V. Karpus, G. Le Lay, A. Rêza, E. Uhrig. Photoemission and Optical Spectroscopy of i-ZnMgEr Quasicrystal, *Acta Phys. Pol. A*, **107**, 412 (2005)
- [2] S. Calvin. *XAFS for Everyone*, CRC Press (2013)
- [3] Jens Als-Nielsen, Des McMorrow. *Elements of Modern X-ray Physics*, 2nd ed., Wiley (2011)
- [4] F. Reinert and S. Hüfner. Photoemission spectroscopy—from early days to recent applications, *New J. Phys.* **7**, 97 (2005)
- [5] G. Margaritondo, A. D. Katnani, N. G. Stoffel, F. Levy. Photon-energy dependence of the core-level peak intensity in photoelectron spectra: A study of the extended fine structure, *Phys. Rev. B* **22**, 2777 (1980)
- [6] J. A. Carlisle, M. T. Sieger, T. Miller, T. C. Chiang. Extended photoemission fine structure analysis of the Si(111)-(7×7) surface core levels, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 2955 (1993)
- [7] G. Margaritondo, J. E. Rowe, S. B. Christman. Photoionization cross section of *d*-core levels in solids: A synchrotron radiation study of the spin-orbit branching ratio, *Phys. Rev. B* **19**, 2850 (1979)
- [8] M. T. Sieger, T. Miller, T.-C. Chiang. Site-Dependent Fine Structure in Photoemission Branching Ratios, *Phys. Rev. Lett.* **75** 2043 (1995)
- [9] D. E. Sayers, E. Stern, F. W. Lytle. New Technique for Investigating Noncrystalline Structures: Fourier Analysis of the Extended X-Ray—Absorption Fine Structure, *Phys. Rev. Lett.* **27**, 1204 (1971)
- [10] S. I. Zabinsky, J. J. Rehr, A. Ankudinov, R. C. Albers, M. J. Eller. Multiple-scattering calculations of x-ray-absorption spectra, *Phys. Rev. B* **52**, 2995 (1995)
- [11] J. J. Rehr, R. C. Albers. Theoretical approaches to x-ray absorption fine structure, *Rev. Mod. Phys.* **72**, 621 (2000)
- [12] N. Binsted, S. S. Hasnain. State-of-the-Art Analysis of Whole X-ray Absorption Spectra, *J. Synchrotron Radiat.* **3**, 185 (1996)
- [13] A. Filipponi, A. Di Cicco, C. R. Natoli. X-ray-absorption spectroscopy and n-body distribution functions in condensed matter. I. Theory, *Phys. Rev. B* **52**, 15122 (1995)
- [14] G. Drake (ed.). *Springer Handbook of Atomic, Molecular, and Optical Physics*, 2nd ed., Springer (2006).

- [15] I. Mataitis. Atominių ištisinio spektro būsenų įtaka fotojonizacijos skerspjūviui (Mokslo tiriamasis darbas), Vilniaus universitetas (2018).
- [16] I. Mataitis. Koordinacinio apsupimo įtaka atomų fotojonizacijos skerspjūviui (Mokslo tiriamasis darbas), Vilniaus universitetas (2019).
- [17] D. J. Griffiths. *Introduction to Quantum Mechanics*, 2nd ed., Cambridge University Press (2017).
- [18] F. Olver (ed.), D. Lozier (ed.), R. Boisvert (ed.), Ch Clark (ed.). *NIST Handbook of Mathematical Functions*, Cambridge University Press (2010).
- [19] G. B. Arfken, H. J. Weber, F. E. Harris. *Mathematical Methods for Physicists: A Comprehensive Guide*, Academic Press (2013)
- [20] F. Herman, Sh. Skillman. *Atomic structure calculations*, Prentice-Hall (1963).
- [21] M. Pauli. *Herman–Skillman Program*,
<http://hermes.phys.uwm.edu/projects/elecstruct/hermsk/HS.TOC.html> (2018, sauis)
- [22] J. J. Yeh. *Atomic Calculation of Photoionization Cross-Sections and Asymmetry Parameters*, Gordon and Breach Science Publishers (1993).
- [23] L. D. Landau, E. M. Lifshitz L. P. Pitaevskii. *Quantum Electrodynamics*, Pergamon Press (1982).
- [24] G. P. Williams. Electron binding energies, *X-Ray Data Booklet*, University of California (1985).
- [25] A. Jablonski, F. Salvat, C. J. Powell, A. Y. Lee. *NIST Electron Elastic-Scattering Cross-Section Database Version 4.0*, NIST Standard Reference Database Number 64, National Institute of Standards and Technology (2016).
- [26] Yu. N. Demkov, V. N. Ostrovskii. *Zero-Range Potentials and Their Applications in Atomic Physics*, Plenum Press (1988).
- [27] *XAFS Spectra Library (beta)*, „Zn foil“ spektras, <http://cars.uchicago.edu/xaslib/spectrum/787> (2019, gegužė)
- [28] S. Brühne, E. Uhrig, C. Gross, W. Assmus, A. S. Masadeh and S. J. L. Billinge. The local atomic quasicrystal structure of the icosahedral $Mg_{25}Y_{11}Zn_{64}$ alloy, *J. Phys. Condens. Matter* **17**, 1561 (2005)

Ignas Mataitis

CALCULATION OF ATOMIC PHOTOIONIZATION CROSS SECTION CONSIDERING
THE INFLUENCE OF COORDINATION ENVIRONMENT ON PHOTOELECTRON STATES

Summary

Photoelectron spectroscopy of zinc metallic compounds revealed that the emission intensity ratio between Zn $3d_{5/2}$ and $3d_{3/2}$ spin-orbit split components, known as the branching ratio, deviates from its statistical value of $3/2$ and oscillates as a function of photon energy. Similar oscillatory fine structure, which is called XAFS, is measured in X-ray absorption spectroscopy where it is interpreted as arising due to alternation of the photoelectron's state by the interference between the outgoing photoelectron wave with the one backscattered by atoms in coordination environment. In the present work we hypothesize that the same process is responsible for the observed branching ratio oscillations.

In order to prove it or disprove it, a theoretical analysis of photoionization in coordination environment is needed. For that matter we choose not use existing XAFS analysis software which work in a black box manner. Instead, we develop our own simple method for calculating photoionization cross section and its fine structure due to photoelectron scattering. This approach lets us calculate the main features of the fine structure and get a better understanding of the physical processes behind it.

Firstly, our analysis has shown that the branching ratio deviations from its statistical value should be present even without the coordination environment. In the presence of nearby atoms, the branching ratio should oscillate, oscillations should be proportional to the derivative of the fine structure and the energy difference between split levels. The calculated fine structure in its shape is similar to the one measured in XAFS spectroscopy. The specific discrepancies are mostly the result of the inaccurate zero-range potential model which has been used to describe the potentials of neighboring atoms.

However, the branching ratio calculations in crystalline zinc do not agree with the experimental measurements, in which the deviations from statistical value are much larger. Except for some short-period small-amplitude oscillations seen in the data, we conclude that the overall shape of the observed photon energy–branching ratio dependence cannot be attributed solely to the backscattering effect. Furthermore, the long period oscillation of the branching ratio seen in ZnMgY and other quasicrystals cannot be attributed to this effect, too, because otherwise this would imply three times shorter distances between adjacent atoms than it is measured experimentally.

We conclude that there are other processes involved in determining the specific branching ratio deviations. One of them could be the influence coordination environment has on electrons in atomic $3d$ orbitals. Interaction with nearby atoms could modify electron spin-orbit split orbitals increasing the difference between them, which is the main factor behind nonstatistical branching ratio. This modification is supported by the fact that the energy gap between the two split states was measured to be nearly two times greater than it is calculated for isolated atoms, and the same calculation for deeper levels differs from the measurements only by few percent. It is possible that the bigger difference between the bound electron states amplifies the fine structure effect caused by photoelectron scattering.