

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

Физический факультет

На правах рукописи

Киселев Максим Дмитриевич

**Моделирование нелинейных и сверхбыстрых
ионизационных процессов в атомах в мягком
рентгеновском и экстремальном ультрафиолетовом
диапазоне**

Специальность: 1.3.6. Оптика

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук
Грум-Гржимайло Алексей Николаевич

Москва — 2024

Оглавление

	Стр.
Список сокращений и условных обозначений	5
Введение	6
Глава 1. Общее описание используемых методов	17
1.1 Многоконфигурационный метод Хартри-Фока	17
1.2 Метод R-матрицы с B-сплайнами	20
1.2.1 Внутренняя область	21
1.2.2 Внешняя область	23
1.2.3 B-сплайны	24
Глава 2. Образование двойной K-вакансии в неоне (с привлечением данных эксперимента на European XFEL)	26
2.1 Общий обзор	26
2.2 Спектроскопические модели и спектры фотопоглощения вблизи порога ионизации 1s-оболочки иона неона	27
2.3 Фотоэлектронный спектр и угловые распределения фотоэлектронов	35
2.4 Сопоставление теоретического моделирования с данными первого эксперимента на линии SQS Европейского ЛСЭ (EuXFEL)	39
2.5 Заселенности атомных и ионных состояний при многократной ионизации	43
Глава 3. Ионизация внешних 4s и 4p оболочек криптона импульсами лазера на свободных электронах (с привлечением данных эксперимента на FLASH)	48
3.1 Общий обзор	48
3.2 Кратная ионизация 4s и 4p оболочек атома криптона: сечения фотоионизации, заселенности различных состояний, выходы ионов, фотоэлектронные спектры	49
3.3 Кратная ионизация 4s и 4p оболочек атома криптона с учетом поляризации падающего излучения и ионных состояний	61

3.4	Автоионизационные ридберговские состояния иона криптона: их проявление в сечениях фотопоглощения, спектрах и угловых распределениях фотоэлектронов.	75
3.4.1	Область автоионизационных резонансов типа $4s^2 4p^4 ({}^1D) ns/nd$ (сопоставление с экспериментом на ЛСЭ FLASH)	76
3.4.2	Область автоионизационных резонансов типа $4s^1 4p^5 np$	85
Глава 4. Образование корреляционных спутниковых линий в криптоне при ионизации $3d$-оболочки (с привлечением данных эксперимента на синхротроне 4го поколения MAX IV)		
4.1	Общий обзор	90
4.2	Корреляционные спутниковые линии типа $Kr^+ 3d^{-1} 4p^{-1} nl$	94
4.3	Корреляционные спутниковые линии типа $Kr^+ 3d^{-1} 4s^{-1} nl$	114
Глава 5. Резонансная фотоионизация закрученными пучками излучения		
5.1	Общий обзор и угловые распределения фотоэлектронов при плосковолновой фотоионизации	120
5.2	Разработка формализма для описания фотоионизации многоэлектронных атомов закрученным бесселевым пучком	125
5.2.1	Циркулярно поляризованный закрученный свет	127
5.2.2	Линейно поляризованный закрученный свет	131
5.3	Ионизация атома гелия закрученным бесселевым светом в области низших автоионизационных резонансов	134
Заключение		144
Благодарности		147
Список публикаций по теме диссертации		149
Список литературы		151

Приложение А. Аналитические выражения, используемые в вычислениях	171
А.1 Однофотонная ионизация из неполяризованного начального состояния	171
А.2 Двухфотонная двойная ионизация	172

Список сокращений и условных обозначений

ЛСЭ	лазер на свободных электронах
УРФ	угловое распределение фотоэлектронов
АИС	автоионизационное состояние
ВУФ	вакуумный ультрафиолет
МCHF	multiconfiguration Hartree-Fock (многоконфигурационный метод Хартри-Фока)
BSR	B-spline R-matrix (метод R-матрицы с B-сплайнами)
XUV	экстремальный ультрафиолет
SCH	single-core hole (состояние с одной вакансией на глубокой атомной оболочке)
DCH	double-core hole (состояние с двойной вакансией на глубокой атомной оболочке)
FWHM	full width at half maximum (полная ширина на половине высоты)
2PDI	two-photon double ionization (двухфотонная двойная ионизация)
CI	configuration interaction (конфигурационное взаимодействие)
ISCI	initial state configuration interaction (конфигурационное взаимодействие в начальном состоянии)
FSCI	final state configuration interaction (конфигурационное взаимодействие в конечном состоянии)
FISCI	final ionic state configuration interaction (конфигурационное взаимодействие в конечном ионном состоянии)
CSCI	continuum state configuration interaction (конфигурационное взаимодействие в состоянии непрерывного спектра)
TAM	total angular momentum (полный угловой момент)
OAM	orbital angular momentum (орбитальный угловой момент)

Введение

Актуальность темы.

Фотоионизация в интенсивных когерентных полях и сопутствующие нелинейные явления активно исследовались в течение длительного времени с помощью лазеров, работающих в ближней инфракрасной и видимой областях спектра. Недоступность достаточно интенсивного коротковолнового излучения препятствовала наблюдению нелинейных процессов в экстремальном ультрафиолетовом и рентгеновском диапазонах. Появление рентгеновских лазеров на свободных электронах (ЛСЭ) и установок с генерацией высоких лазерных гармоник, являющихся одними из ключевых инструментов квантовой оптики, сделало это возможным. Создание и развитие техники генерации высокочастотного излучения вкупе с уникальным набором характеристик (а именно, высокой интенсивности, фемто- и даже аттосекундной длительности импульсов) открыло возможность экспериментально изучать процессы, ранее недоступные для наблюдения, такие как кратная последовательная фотоионизация, образование многозарядных ионов (в том числе экзотических «полых» конфигураций). Также к наблюдению в высоком разрешении стали доступны угловые распределения продуктов реакции. Качественный скачок в полноте экспериментальных данных требует соответствующего развития теоретических подходов, а для планирования новых экспериментов необходимы результаты высококачественного моделирования процессов со сложной динамикой.

В последние годы значительный интерес также вызывает применение закрученных световых пучков в атомной физике. Благодаря своему спиралевидному фазовому фронту, кольцеобразному распределению интенсивности и особенностям поляризации такие пучки могут радикально влиять на свойства фундаментальных процессов взаимодействия света с веществом. По сравнению с электронными переходами между связанными состояниями, в настоящее время гораздо меньше известно о фотоионизации атомных мишеней закрученным излучением. Более того, влияние эффектов закрученности света на ионизацию в области автоионизационных состояний до сих пор не изучалось. Данная область исследований нуждается в создании теоретических подходов для описания взаимодействия закрученного света с веществом с учётом характеристик этого излучения, отличных от общепринятых плоских волн. Моделирование соответ-

ствующих процессов позволит планировать и проводить эксперименты нового поколения по фотоионизации атомов экзотическими состояниями света.

Целью настоящей работы является разработка и применение теоретического подхода для моделирования экзотических фотоионизационных процессов в атомах гелия, неона, криптона под действием высокоэнергетического излучения, в том числе закрученного (бесселевы пучки), а также демонстрация возможности применения метода R-матрицы для успешного описания ионизации глубоких атомных оболочек.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

1. Разработать спектроскопическую модель для описания фотоионизации иона неона вблизи порога ионизации его $1s$ -оболочки; произвести расчет процесса фотоионизации неона методом R-матрицы в рамках разработанной модели с использованием современных программных комплексов; смоделировать на основании произведенных расчетов наблюдаемые характеристики процесса: спектры и угловые распределения фотоэлектронов.
2. Разработать спектроскопическую модель для описания фотоионизации атома и ионов криптона при энергиях излучения ниже порога ионизации $3d$ -оболочки; произвести расчет процесса фотоионизации криптона методом R-матрицы в рамках разработанной модели с использованием современных программных комплексов; смоделировать на основании произведенных расчетов характеристики процесса: спектры фотоэлектронов, заселенности различных атомных и ионных состояний, выходы ионов различной кратности, угловые распределения фотоэлектронов.
3. Разработать спектроскопическую модель для описания фотоионизации атома криптона при энергиях излучения выше порога ионизации $3d$ -оболочки; произвести расчет процесса фотоионизации криптона методом R-матрицы в рамках разработанной модели с использованием современных программных комплексов; получить теоретические выражения и произвести моделирование зависимости параметра анизотропии угловых распределений фотоэлектронов для корреляционных сателлитных линий серии $3d^{-1}4p^{-1}nl$.
4. Развить математический аппарат для расчета характеристик процесса фотоионизации атома криптона с учетом поляризации падающего

излучения и поляризации промежуточных состояний в формализме статистических тензоров.

5. Разработать формализм для описания процесса ионизации многоэлектронных атомов закрученным бесселевым излучением различной поляризации (циркулярной и линейной); разработать спектроскопическую модель для описания фотоионизации атома гелия в области низших автоионизационных резонансов; произвести расчет процесса фотоионизации гелия методом R-матрицы в рамках разработанной модели с использованием современных программных комплексов; смоделировать угловые распределения фотоэлектронов при ионизации закрученным светом и проанализировать зависимость формы этих распределений от параметров падающего закрученного излучения.

Объект и предмет исследования.

Объектом исследования являются нелинейные и сверхбыстрые процессы, изучение которых стало доступным в результате развития техники генерации высокочастотного излучения диапазона экстремального ультрафиолета и мягкого рентгена. Предметом исследования являются образование и распад экзотических состояний с кратными вакансиями на различных оболочках атомов и ионов неона, криптона и гелия под действием высокоинтенсивных импульсов излучения, в том числе закрученного (бесселева).

Методология и методы исследования.

В настоящей работе использовались:

- методы квантовой теории углового момента при получении аналитических выражений для наблюдаемых величин в фотоионизационных процессах;
- многоконфигурационный метод самосогласованного поля Хартри-Фока, в том числе с процедурой диагонализации Брейта-Паули для учёта релятивистских поправок, при получении волновых функций многоэлектронных атомов и ионов (программный комплекс MCHF, [1]);
- метод R-матрицы с B-сплайнами и неортогональными электронными орбиталями при расчёте амплитуд фотоионизации (программный комплекс BSR, [2]);
- метод решения аналога скоростных уравнений в терминах статистических тензоров при расчёте заселённости различных атомных и ионных состояний;
- методы компьютерной алгебры и графики при моделировании и графическом представлении результатов (Wolfram Mathematica, Grapher).

Научная новизна:

1. Разработанная теоретическая модель образования и распада двойной вакансии на $1s$ -оболочке иона неона применена для интерпретации результатов первого в мире эксперимента, проведенного на линии Small Quantum Systems (SQS) Европейского лазера на свободных электронах EuXFEL (г. Гамбург, Германия). Впервые в литературе смоделированы угловые распределения отдельных линий спектра электронов, образующихся при распаде состояний типа $1s^{-2}np$.
2. Впервые продемонстрировано на примере ионизации $1s$ -оболочки иона неона, что метод R-матрицы, ранее применявшийся преимущественно для ионизации внешних атомных оболочек излучением от инфракрасного до ультрафиолетового диапазона, может успешно использоваться и для расчёта ионизации глубоких атомных оболочек в области мягкого рентгена.
3. Впервые произведены расчеты эволюции заселенности в течение действия импульса излучения с учетом поляризации всех промежуточных состояний при помощи аналога скоростных уравнений для заселенностей состояний в формализме статистических тензоров. Продemonстрировано, что поляризация падающего излучения может приводить к исчезновению отдельных линий в фотоэлектронных спектрах.
4. Впервые смоделированы энергетические зависимости сечений фотоионизации и параметров анизотропии угловых распределений фотоэлектронов β_2 и β_4 иона криптона Kr^+ в процессе двухфотонной двойной ионизации нейтрального криптона в области автоионизационных резонансных серий $4s^24p^4(^1D)ns/nd$ и $4s^14p^5np$, а также соответствующие фотоэлектронные спектры.
5. Впервые было осуществлено моделирование угловой анизотропии спектров фотоэлектронов, соответствующих корреляционным сателлитным линиям типа $3d^{-1}4p^{-1}nl$ в криптоне. Результаты данного моделирования были применены для интерпретации первого в мире эксперимента по исследованию угловой анизотропии корреляционных сателлитных линий типа $3d^{-1}4p^{-1}nl$ в криптоне на синхротроне 4го поколения MAX IV (г. Лунд, Швеция).
6. Доказано оригинальное утверждение, дающее возможность сконструировать выражение для углового распределения фотоэлектронов, ис-

пущенных под действием закрученного (бесселева) света, на основе углового распределения фотоэлектронов, испущенных под действием плосковолнового света. Впервые показана теоретическая возможность диагностики пучка закрученного (бесселева) света с помощью высокоточных измерений угловых распределений фотоэлектронов.

7. Впервые проведено моделирование угловых распределений фотоэлектронов, испущенных под действием закрученного (бесселева) света, в области низших автоионизационных резонансов атома гелия: квадрупольного $2p^2\ ^1D_2$ и дипольного $2s2p\ ^1P_1$. Также впервые исследована зависимость этих угловых распределений от типа поляризации (циркулярная и линейная) падающего бесселева излучения и от величины угла раскрытия конуса закрученного пучка.

Практическая значимость.

Автором продемонстрирована возможность применения избранных методов анализа для корректной интерпретации имеющихся экспериментальных данных и надёжных теоретических прогнозов для ранее не исследованных параметров, характеризующих нелинейные и сверхбыстрые фотоионизационные процессы в интенсивных полях излучения. Созданные спектроскопические модели для неона и криптона формируют основу методики описания таких экзотических состояний как «полые» атомы и состояний «встряски» различного типа. Развитая теория угловых распределений фотоэлектронов, образующихся при облучении многоэлектронного атома бесселевым светом, открывает возможности для планирования новейших экспериментов в соответствующей области, а также позволяет предложить метод диагностики параметров такого экзотического излучения.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. При расчёте экзотических автоионизационных резонансов неона серии $1s^{-2}np$ методом R-матрицы учёт каналов распада только с активным np -электроном ведёт к существенной переоценке (до 2 порядков) времени жизни соответствующего резонанса, в то время как дополнительный учёт каналов с пассивным np -электроном позволяет получить корректные значения.
2. При распаде экзотических автоионизационных резонансов неона серии $1s^{-2}np$ при $n = 3$ наблюдается существенная угловая анизотропия фотоэлектронных спектров вплоть до исчезновения линий типа

- $1s^1 2s^2 2p^k m p^{k'} 2S_f + 1 D$ в направлении поляризации поля. Эта анизотропия исчезает при $n \geq 4$.
3. При последовательной двойной двухфотонной ионизации криптона фотонами с энергией 24-27 эВ параметры угловой анизотропии фотоэлектронных спектров регулируются сериями автоионизационных резонансов типа $4s^2 4p^4 ({}^1D) ns/nd$ и $4s^1 4p^5 np$.
 4. При ионизации криптона фотонами с энергией выше 90 эВ механизм образования сателлитных линий серии $3d^{-1} 4p^{-1} nl$ в терминах нормальной и сопряжённой встряски определяется однозначно благодаря соответствию механизма встряски конкретному каналу фотоэмиссии.
 5. При последовательной кратной ионизации криптона изменение поляризации падающего излучения выражается в изменении наблюдаемых интегральных характеристик, таких как выходы ионов различной кратности, до 10%, а также в ослаблении или полном исчезновении отдельных линий фотоэлектронного спектра.
 6. Для однородной макроскопической мишени из неполяризованных атомов, равномерно распределённых в плоскости, перпендикулярной направлению распространения бесселева пучка, влияние закрученности излучения на угловое распределение фотоэлектронов, представленное в виде разложения по сферическим гармоникам $Y_{kq}(\theta_p, \varphi_p)$, проявляется в домножении каждой гармоники на малую $d_{qq}^k(\theta_c)$ функцию Вигнера, где θ_c – угол раскрытия конуса бесселева света.
 7. При ионизации мишени из атомов гелия закрученным бесселевым светом вероятность вылета электронов под определённым углом существенно перераспределяется при увеличении угла раскрытия θ_c , приводя к образованию новых доминирующих направлений. Максимальное проявление достигается в минимуме сечения дипольного $2s 2p^1 P_1$ резонанса (60.18 эВ).

Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием хорошо апробированных теоретических методов, тщательным и систематическим анализом используемых приближений. Достоверность подтверждается хорошим согласием между теоретическим моделированием и известными экспериментальными данными различных авторов, опубликованных в высокорейтинговых международных изданиях, в том числе в 4 совместных публикациях. Численные значения величин, найденные на основе сконструиро-

ванных аналитических выражений, не выходят за пределы своих физических ограничений, имеют правильные асимптотические поведения, а также согласуются с формулами других авторов-теоретиков, представленными в международных публикациях, с точностью до принятых нормировок.

Апробация работы.

Основные результаты работы представлялись в виде 21 доклада (в том числе 1 приглашённого) на российских и международных конференциях: «Ломоносовские чтения» (2019, 2020, 2021, 2022, 2023), «The 5th International Symposium on Intense Short Wavelength Processes in Atoms and Molecules (ISWAMP)» (2019), «20th International Symposium on Correlation, Polarization and Ionization in Atomic and Molecular Collisions (COPIAMC)» (2019), «Science@FELs» (2020), «European XFEL Users' Meeting» (2021, 2022), «Ломоносов» (2021), «52nd Conference of the European Group on Atomic Systems (EGAS)» (2021), «32nd International Conference on Photonic, Electronic and Atomic Collisions (ICPEAC)» (2021), «33rd MAX IV User Meeting» (2021), «Концентрированные потоки энергии в космической технике, электронике, экологии и медицине» (2021, 2022), «International Workshop Complex Systems of Charged Particles and Their Interactions with Electromagnetic Radiation (CSCPIER)» (2022, 2023), «ЯДРО» (2022).

Публикации.

Основные результаты диссертации опубликованы в 9 печатных работах, в том числе в 8 статьях в рецензируемых научных журналах, удовлетворяющих «Положению о присуждении учёных степеней в МГУ имени М.В. Ломоносова», в 1 статье в рецензируемом научном журнале из перечня ВАК РФ. Список работ автора приведен в конце диссертации перед списком литературы.

Личный вклад.

Все представленные в диссертационной работе результаты получены автором лично или при его определяющем участии. Автор внёс решающий вклад в разработку теоретического формализма, позволяющего рассчитывать угловые распределения фотоэлектронов под действием бесселева излучения, и в анализ всех используемых спектроскопических моделей, а также лично производил методом R-матрицы все необходимые вычисления амплитуд фотоионизационных процессов, на основании которых им производилось дальнейшее численное моделирование наблюдаемых характеристик.

Структура, объем и краткое содержание диссертации.

Диссертация состоит из введения, пяти оригинальных глав, заключения и списка литературы. Общий объем диссертации составляет 173 страницы, 50 рисунков, 11 таблиц, 176 библиографических ссылок и 1 приложение.

Первая глава посвящена общему обзору методов, используемых при моделировании в рамках настоящей диссертации. Приведены основные уравнения многоконфигурационного метода Хартри-Фока и метода R-матрицы с B-сплайнами.

Вторая глава посвящена исследованию вопроса об образовании экзотического состояния с двойной вакансией на K-оболочке типа $1s^{-2}np$ (такие состояния в литературе также называются «полый атом» или Double-Core-Hole (DCH) состояния) в ионе неона под действием импульса ЛСЭ. В начале главы приведён обзор состояния дел в обсуждаемой области, далее приведены результаты численных расчётов и их обсуждение. Результаты теоретического моделирования сопоставлены с результатами первого в мире эксперимента на линии SQS Европейского ЛСЭ (EuXFEL, г. Гамбург, Германия) по исследованию $1s^{-2}np$ резонансов. Получено отличное согласие разработанной теории и экспериментальных данных по фотоэлектронным спектрам (с учётом экспериментального разрешения электронного детектора в 2.1 эВ).

Третья глава посвящена исследованию ионизации внешних $4s$ и $4p$ оболочек криптона под действием импульса ЛСЭ. В начале главы дан краткий обзор по данной области исследований. Далее рассматривается вопрос о многократной ионизации атома криптона фотонами из одного и того же пучка излучения ЛСЭ с энергиями, не превышающими порог ионизации $3d$ -оболочки (~ 92 эВ), чтобы не учитывать оже-распад образующихся ионных состояний. Чтобы проследить динамику заселенностей состояний с различными электронными конфигурациями, применяется метод решения скоростных уравнений, широко используемый при описании последовательной ионизации атомов рентгеновскими импульсами ЛСЭ. Дополнительно исследован вопрос о зависимости наблюдаемых параметров (фотоэлектронных спектров, выходов ионов) и заселённости различных электронных конфигураций от поляризации падающего излучения и поляризации образующихся промежуточных ионных состояний. В этой связи разработан эквивалент скоростных уравнений, учитывающих поляризацию состояний, в терминах статистических тензоров для линейно и

циркулярно поляризованного света в дипольном приближении. Кроме того, **третья глава** содержит обсуждение влияния ридберговских автоионизационных состояний типа $4s^24p^4(^1D)ns/nd$ и $4s^14p^5np$ на сечения фотопоглощения, спектры и угловые распределения фотоэлектронов (УРФ) при двухфотонной двойной ионизации криптона. С одной стороны показана важность учёта этих состояний для более корректного описания имеющихся экспериментальных данных (результаты теоретического моделирования сопоставлены с данными эксперимента на ЛСЭ FLASH (г. Гамбург, Германия)). С другой – впервые проведено моделирование ранее не исследованных фотоэлектронных спектров, зависимостей параметров анизотропии УРФ β_2 и β_4 от энергии фотона для отдельных линий фотоэлектронного спектра при двухфотонной двойной фотоионизации криптона.

В **четвёртой главе** представлено продолжение цикла работ по ионизации атома криптона, связанное с большими значениями энергий падающего излучения, а именно превышающих порог ионизации $3d$ -оболочки. Рассматривается вопрос об образовании так называемых корреляционных сателлитных линий фотоэлектронного спектра криптона типа $3d^{-1}4p^{-1}nl$ и $3d^{-1}4s^{-1}nl$. Теоретические исследования в рамках четвёртой главы сопровождали эксперимент, проведённый на синхротроне 4го поколения MAX IV (г. Лунд, Швеция), в котором были получены спектры корреляционных сателлитных линий при различных энергиях падающего излучения в диапазоне 120-210 эВ, а также зависимости параметров анизотропии для отдельных сателлитных линий от энергии падающего излучения. В связи с этим четвёртая глава содержит результаты сопоставления теоретических и экспериментальных фотоэлектронных спектров и энергетических зависимостей параметров анизотропии УРФ, а также большое количество поканальных сечений для отдельных сателлитных линий в наблюдаемом экспериментально спектре, позволивших определить механизмы образования соответствующих линий.

Пятая глава посвящена исследованию вопроса об ионизации закрученным бесселевым светом многоэлектронных атомов. В рамках настоящей диссертационной работы удалось разработать теоретический аппарат для вычисления угловых распределений фотоэлектронов, вылетающих из многоэлектронного атома под действием бесселева света, считая, что облучаемая мишень состоит из неполяризованных атомов, равномерно распределённых в плоскости, перпендикулярной направлению распространения закрученного пуч-

ка. При этом никаких ограничений на количество учитываемых мультиполей не накладывается, как и на структуру волновых функций (т.е. матричный элемент мультипольного оператора может быть вычислен в произвольной модели). Более того, рассмотрены случаи как циркулярно поляризованного бесселева света, так и линейно поляризованного. Доказано оригинальное утверждение о том, что УРФ при ионизации бесселевым светом различной поляризации может быть получено из УРФ при ионизации плоской волной путём домножения каждой сферической гармоники $Y_{kq}(\theta_p, \varphi_p)$ на малую D -функцию Вигнера вида $d_{qq}^k(\theta_c)$, зависящую от угла раскрытия конуса закрученного света θ_c . Разработанный математический аппарат применён к случаю ионизации атома гелия в области низших автоионизационных дипольного $2s2p\ ^1P_1$ и квадрупольного $2p^2\ ^1D_2$ резонансов. Кроме того, в **пятой главе** предложена методика диагностики бесселевых пучков циркулярной поляризации на основании высокоточных измерений угловых распределений фотоэлектронов.

В настоящей диссертации, если аналитические выражения для исследуемых характеристик ионизационных процессов не приведены по ходу изложения в явном виде, то по умолчанию используются рабочие формулы из Приложения А.

Глава 1. Общее описание используемых методов

1.1 Многоконфигурационный метод Хартри-Фока

Гамильтониан для многоэлектронного атома с N электронами и зарядом ядра Z имеет вид:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \frac{Z}{r_i} + \sum_{i<j} \sum_{j=1}^N \frac{1}{r_{ij}}, \quad (1.1)$$

где первый член — оператор кинетической энергии электронов; второй — оператор потенциальной энергии взаимодействия N электронов с ядром; третий — оператор энергии межэлектронного отталкивания.

Волновые функции для многоэлектронных атомов, являющиеся решением уравнения Шрёдингера с гамильтонианом (1.1), можно получить лишь приближёнными методами. Одним из наиболее эффективных методов является метод самосогласованного поля, предложенный в 1927 г. Д.Р. Хартри [3]. Идея метода заключается в том, что взаимодействие каждого электрона в атоме со всеми остальными заменяется взаимодействием с усреднённым полем, создаваемым ядром и остальными электронами. Это позволяет заменить потенциал типа $\frac{1}{r_{ij}}$, зависящий от координат двух электронов, выражением, описывающим межэлектронное взаимодействие как функцию координат каждого отдельного электрона. Полная волновая функция в методе Хартри записывается в виде произведения волновых функций отдельных электронов:

$$\Psi = \Psi_1(1)\Psi_2(2)\dots\Psi_N(N). \quad (1.2)$$

Форма функции (1.2) предполагает независимость движения каждого электрона в атоме от всех остальных. Энергия системы E с приближённой функцией (1.2) может быть вычислена следующим образом:

$$E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \int \Psi_1^*(1)\Psi_2^*(2)\dots\Psi_N^*(N) \cdot \left(-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \frac{Z}{r_i} + \sum_{i<j} \sum_{j=1}^N \frac{1}{r_{ij}} \right) \cdot \Psi_1(1)\Psi_2(2)\dots\Psi_N(N) dq_1 dq_2 \dots dq_N. \quad (1.3)$$

Путём несложных преобразований выражение (1.3) может быть сведено к форме:

$$E = \sum_{i=1}^N H_i + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \sum_{j=1}^N J_{ij}, \quad (1.4)$$

где введены обозначения:

$$H_i = \int \Psi_i^*(i) \left(-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} \right) \Psi_i(i) dq_i, \quad (1.5)$$

$$J_{ij} = \int \Psi_i^{*2}(i) \frac{1}{r_{ij}} \Psi_j^2(j) dq_i dq_j. \quad (1.6)$$

Интеграл (1.5) называется остовным и представляет собой сумму кинетической энергии электрона на орбитали Ψ_i и потенциальной энергии его притяжения к ядру. Интеграл (1.6) называется кулоновским и показывает среднюю энергию электростатического отталкивания электронов, находящихся на орбиталях Ψ_i и Ψ_j .

Неизвестные функции Ψ_i находят из минимума полной энергии E при дополнительном условии ортонормированности функций $\int \Psi_i \Psi_j dq = \delta_{ij}$. Для этого составляется функционал Φ :

$$\Phi = E - \sum_i \sum_j \varepsilon_{ij} \int \Psi_i \Psi_j dq = E - \sum_{i=1}^N \varepsilon_i \int \Psi_i^2 dq, \quad (1.7)$$

где коэффициенты $\varepsilon_{ij}(\varepsilon_i)$ являются множителями Лагранжа. Равенство нулю первой вариации $\delta\Phi$ — необходимое условие экстремальности, из которого и находят функции Ψ_i :

$$\delta\Phi = \delta E - \delta \left(\sum_{i=1}^N \varepsilon_i \int \Psi_i^2 dq \right) = 0. \quad (1.8)$$

Из условия (1.8) получаем систему уравнений ($i = 1, \dots, N$):

$$\left\{ \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} \right] + \sum_{j \neq i} \int \frac{\Psi_j^2(j)}{r_{ij}} dq_j \right\} \Psi_i(i) = \varepsilon_i \Psi_i(i). \quad (1.9)$$

Уравнения (1.9) называются уравнениями Хартри или одноэлектронными уравнениями. Из самого вида уравнений следует, что коэффициенты Лагранжа ε_i описывают энергию электрона на i -й орбитали атома с гамильтонианом

Хартри, представленным в фигурных скобках. Видно, что гамильтониан Хартри отличается от точного гамильтониана для многоэлектронного атома только заменой электростатического взаимодействия электронов эффективным потенциалом $V_{eff} = \sum_{j \neq i} \int \frac{\Psi_j^2(j)}{r_{ij}} dq_j$, который и представляет собой усреднённое электростатическое взаимодействие i -го электрона со всеми остальными $(N-1)$ электронами.

Однако, волновая функция (1.2) не является антисимметричной, а, следовательно, не удовлетворяет принципу Паули. В 1930 году В.А. Фок усовершенствовал метод Хартри [4], представив волновую функцию многоэлектронного атома в виде нормированного детерминанта Слэтера:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{(2N)!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(r_1)\alpha(1) & \Psi_1(r_2)\alpha(2) & \dots & \Psi_1(r_{2N})\alpha(2N) \\ \Psi_1(r_1)\beta(1) & \Psi_1(r_2)\beta(2) & \dots & \Psi_1(r_{2N})\beta(2N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \Psi_N(r_1)\beta(1) & \Psi_N(r_2)\beta(2) & \dots & \Psi_N(r_{2N})\beta(2N) \end{vmatrix}. \quad (1.10)$$

где $\alpha(i)$, $\beta(i)$ – спиновые части волновых функций и полагается, что электронная оболочка атома замкнута и содержит $2N$ электронов. Тогда, подставляя в уравнение $E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$ выражения для полного гамильтониана и волновой функции в виде (1.10), а также производя интегрирование по пространственным и спиновым переменным, получаем формулу для полной энергии атома:

$$E = 2 \sum_{i=1}^N H_i + \sum_{i \neq j} \sum_{j=1}^N (2J_{ij} - K_{ij}). \quad (1.11)$$

где обозначения H_i и J_{ij} совпадают с (1.5) и (1.6), а

$$K_{ij} = \int \Psi_i^*(i) \Psi_j^*(i) \frac{1}{r_{ij}} \Psi_i(j) \Psi_j(j) dq_i dq_j. \quad (1.12)$$

Интеграл (1.12) называется обменным интегралом и его появление обусловлено учётом требования антисимметричности полной волновой функции атома, что является принципиальным нововведением по сравнению с методом Хартри. Для нахождения орбиталей Ψ_i применяется вариационный принцип в абсолютной аналогии с методом Хартри, поэтому мы сразу запишем итоговые уравнения, к которым приводит данная схема ($i = 1, \dots, N$):

$$H_i \Psi_i(i) + \sum_{j=1}^N \left(2\Psi_i(i) \int \frac{\Psi_j^2(j)}{r_{ij}} dq_j - \Psi_j(i) \int \frac{\Psi_j(j) \Psi_i(j)}{r_{ij}} dq_j \right) = \varepsilon_i \Psi_i(i). \quad (1.13)$$

Получившуюся систему уравнений (1.13) называют уравнениями Хартри-Фока, а способ нахождения волновых функций многоэлектронных атомов путём численного решения данной системы – одноконфигурационным методом Хартри-Фока. В его обобщениях, дающих более точные результаты, таких как многоконфигурационный метод Хартри-Фока и зависящий от термина метод Хартри-Фока, используются линейные комбинации детерминантов Слэтера (1.10). Все эти разновидности метода Хартри-Фока реализованы в программном комплексе MCHF [1], который использовался в настоящей работе для нахождения волновых функций атомов и ионов в различных состояниях.

1.2 Метод R-матрицы с *B*-сплайнами

Метод R-матрицы — один из многих методов решения уравнений сильной связи каналов в задаче рассеяния электрона на атоме:

$$\left(\frac{d^2}{dr^2} - \frac{l_i(l_i + 1)}{r^2} + \frac{2Z}{r} + k_i^2 \right) F_i(r) = 2 \sum_j (V_{ij} + W_{ij} + X_{ij}) F_j(r), \quad (1.14)$$

в которых $F_i(r)$ – приведённая радиальная часть волновых функций электрона с орбитальным моментом l_i и импульсом k_i , рассеянного на N -электронном атоме с зарядом ядра Z ; V_{ij} , W_{ij} , X_{ij} – парциальные разложения локального прямого, нелокального обменного и нелокального корреляционного потенциалов, соответственно.

Важным отличием метода R-матрицы от прямого решения уравнений сильной связи является отдельное рассмотрение двух областей (см. рисунок 1.1): внутренней области (область реакции), в которой все электроны полностью взаимодействуют друг с другом и с возможными внешними полями, и внешней области (асимптотическая область), в которой электрон непрерывного спектра чувствует только локальный потенциал. Уравнения сильной связи (с простыми дальнедействующими потенциалами) в этом случае решаются для каждой энергии столкновения и сшиваются на границе $r = a$ (радиус R-матрицы) с решением во внутренней области. Радиус R-матрицы подбирается таким образом, чтобы полностью охватить наиболее размытую орбиталь и, следовательно, распределение заряда N -электронной мишени.

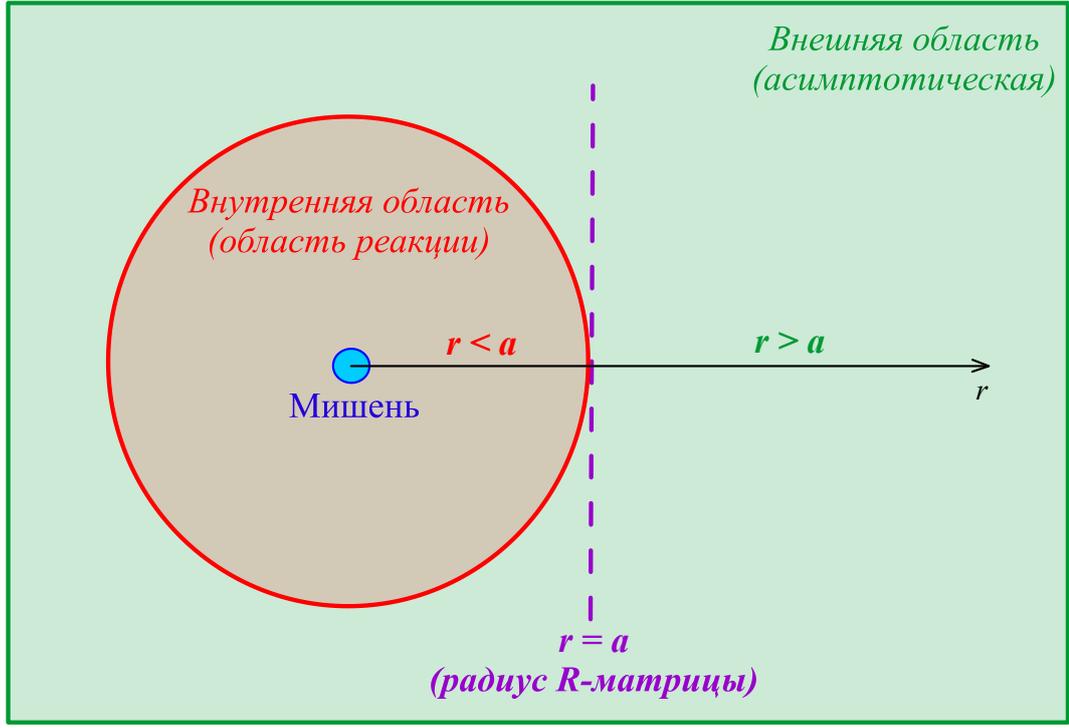


Рисунок 1.1 — Схема разделения пространства в методе R-матрицы.

1.2.1 Внутренняя область

Во внутренней области необходимо учитывать эффекты электронного обмена и короткодействующей корреляции между падающим электроном и мишенью. Это достигается разложением волновой функции по не зависящим от энергии волновым функциям ψ_k в виде:

$$\Psi_{jE}^{\Gamma}(\mathbf{X}_{N+1}) = \sum_k A_{jk}^{\Gamma}(E) \psi_k^{\Gamma}(\mathbf{X}_{N+1}), \quad (1.15)$$

где $A_{jk}^{\Gamma}(E)$ – зависящие от энергии коэффициенты, $\mathbf{X}_{N+1} = (x_1, x_2, \dots, x_{N+1})$ и $x_i = (\mathbf{r}_i, \sigma_i)$ – наборы пространственных и спиновых координат $(N + 1)$ электрона. Не зависящие от энергии базисные функции представляются в виде разложения сильной связи по орбиталям в континууме u_{ij} и квадратично-интегрируемым корреляционным функциям χ_i , так что:

$$\psi_k^{\Gamma} = \hat{A} \sum_{ij} \Phi_i^{\Gamma}(\mathbf{X}_N; \hat{r}_{N+1} \sigma_{N+1}) r_{N+1}^{-1} u_{ij}(r_{N+1}) a_{ijk}^{\Gamma} + \sum_i \chi_i^{\Gamma}(\mathbf{X}_{N+1}) b_{ik}^{\Gamma}, \quad (1.16)$$

В разложении (1.16): \hat{A} – оператор антисимметризации; Γ – все сохраняющиеся квантовые числа; Φ_i^{Γ} – каналные функции; u_{ij} – функции, описывающие континуум в $(N + 1)$ -электронной системе для каждого возможного значения

полного момента этой системы; χ_i^Γ – функции, описывающие короткодействующие корреляционные эффекты; а коэффициенты a_{ijk}^Γ и b_{ik}^Γ определяются из диагонализации $(N+1)$ -электронного гамильтониана по не зависящему от энергии базису.

Решая уравнение Шрёдингера во внутренней области с такими волновыми функциями, можно получить следующие соотношения:

$$F_i^\Gamma(a) = \sum_j R_{ij}^\Gamma(E) \left(a \frac{dF_j^\Gamma}{dr} \right)_{r_{N+1}=a}, \quad (1.17)$$

где R-матрица определяется следующим образом:

$$R_{ij} = \frac{1}{2a} \sum_k^{N+1} \frac{\omega_{ik}^\Gamma \omega_{jk}^\Gamma}{E_k^\Gamma - E}. \quad (1.18)$$

В уравнениях (1.17) и (1.18): E_k^Γ – собственные энергии $(N+1)$ -частичного гамильтониана, E – энергия падающего электрона; приведённые волновые функции определяются соотношением

$$r_{N+1}^{-1} F_i^\Gamma(r_{N+1}) = \langle \Phi_i^\Gamma | \Psi^\Gamma \rangle'_{r_{N+1}=a}, \quad (1.19)$$

а поверхностные амплитуды задаются как

$$a^{-1} \omega_{ik}^\Gamma = \langle \Phi_i^\Gamma | \Psi_k^\Gamma \rangle'_{r_{N+1}=a}. \quad (1.20)$$

Штрихи в выражениях (1.19) и (1.20) означают, что интегрирование ведётся по всем электронным пространственным и спиновым координатам, за исключением радиальной координаты r_{N+1} рассеянного электрона. Уравнения (1.17) и (1.18) являются основными уравнениями, описывающими рассеяние электронов атомами или ионами во внутренней области. Вместе со следующими соотношениями для коэффициентов A_{jk}^Γ в уравнении (1.15),

$$A_{jk}^\Gamma = \frac{1}{2a} (E_k - E)^{-1} \sum_i \omega_{ik}(a) \left(a \frac{dF_i}{dr} \right)_{r=a} = \frac{1}{2a} (E_k - E)^{-1} \omega^T \mathbf{R}^{-1} \mathbf{F}, \quad (1.21)$$

они позволяют установить полную волновую функцию Ψ_{jE}^Γ во внутренней области для любого значения полной энергии E с учетом значений орбиталей рассеяния на границе.

1.2.2 Внешняя область

Следующим шагом является решение задачи рассеяния во внешней области и согласование решений на границе $r = a$. Поскольку радиус R-матрицы выбирается таким, что электронный обмен в этой области пренебрежимо мал, то электрон начинает двигаться только в дальнедействующем потенциале мишени, и мы можем пренебречь эффектами электронной корреляции. Волновая функция в этом случае принимает гораздо более простую форму:

$$\Psi_{jE}^{\Gamma} = \sum_i \Phi_i^{\Gamma}(\mathbf{X}_N; \hat{r}_{N+1} \sigma_{N+1}) r_{N+1}^{-1} F_{ij}^{\Gamma}(r_{N+1}), \quad (1.22)$$

где Φ_i^{Γ} – аналогичные уравнению (1.16) канальные функции и F_{ij}^{Γ} – аналитические продолжения приведённых радиальных функций, определённых уравнением (1.19), в области $r_{N+1} > a$.

Радиальные функции $F_i(r)$ удовлетворяют системе дифференциальных уравнений ($i = 1, \dots, n$):

$$\left(\frac{d^2}{dr^2} - \frac{l_i(l_i + 1)}{r^2} + \frac{2(Z - N)}{r} + k_i^2 \right) F_i^{\Gamma}(r) = 2 \sum_{j=1}^n \sum_{\lambda=1}^{\Lambda} \frac{a_{ij}^{\lambda}}{r^{\lambda+1}} F_j^{\Gamma}(r), \quad (1.23)$$

где n – число канальных функций, сохранённых в разложениях (1.16) и (1.22); l_i и k_i^2 – орбитальный момент и энергия в определённом канале.

Взаимодействие между каналами определяется дальнедействующим потенциалом с коэффициентами

$$a_{ij}^{\lambda, \Gamma} = \left\langle \Phi_i^{\Gamma}(\mathbf{X}_N, \hat{r}_{N+1} \sigma_{N+1}) \left| \sum_{k=1}^N r_k^{\lambda} P_{\lambda}(\cos \theta_{kN+1}) \right| \Phi_j^{\Gamma}(\mathbf{X}_N, \hat{r}_{N+1} \sigma_{N+1}) \right\rangle, \quad (1.24)$$

где $\cos \theta_{kN+1} = \hat{r}_k \cdot \hat{r}_{N+1}$; $P_{\lambda}(x)$ – полином Лежандра порядка λ . Интегрирование в уравнении (1.24) проводится по всем электронным пространственным и спиновым координатам, кроме радиальной координаты рассеянного электрона.

Коэффициенты a_{ij} вместе с энергиями мишени и определением структуры уравнений сильной связи составляют информацию, необходимую для решения задачи рассеяния во внешней области.

1.2.3 B -сплайны

B -сплайны — это функции, предназначенные для обобщения полиномов, используемых для аппроксимации произвольных функций на некотором конечном интервале. Рассмотрим интервал $[a, b]$, разделенный на подинтервалы. Концы этих подинтервалов задаются последовательностью точек t_i , при $i = 1, 2, \dots, n + k$. B -сплайны порядка k , $B_{i,k}(r)$, на этой последовательности точек определяются рекурсивно соотношениями:

$$B_{i,1} = \begin{cases} 1, & r \in [t_i, t_{i+1}] \\ 0, & r \notin [t_i, t_{i+1}] \end{cases}$$

и

$$B_{i,k}(r) = \frac{r - t_i}{t_{i+k-1} - t_i} B_{i,k-1} + \frac{t_{i+k} - r}{t_{i+k} - t_{i+1}} B_{i+1,k-1}(r).$$

Поскольку k и t обычно фиксированы, далее мы будем указывать только один индекс B_i . Каждый B_i определяется на интервале $[t_i, t_{i+k}]$, который содержит $k + 1$ последовательный узел, и индексируется узлом, в котором он начинается.

Некоторые общие свойства B -сплайнов:

1) На каждом подинтервале $[t_i, t_{i+1}]$ ровно k B -сплайнов ненулевые $B_j(x) \neq 0$ при $j = i - k + 1, \dots, i$, первый из которых B_{i-k+1} , оканчивающийся в точке t_{i+1} , а последний B_i , начинающийся в точке t_i . Это означает, что $B_i(x) \cdot B_j(x) = 0$ при $|i - j| \geq k$.

2) При разложении произвольной функции $f(x)$ вклад вносят только k слагаемых:

$$f(x) = \sum_{j=1}^n c_j B_j(x) = \sum_{j=i-k+1}^i c_j B_j(x), \quad x \in [t_i, t_{i+1}].$$

Таким образом, представление в виде разложения по B -сплайнам для различных операторов будет иметь «ленточную» структуру, что в значительной степени упрощает решение соответствующих матричных уравнений.

3) B -сплайны нормированы условием $\sum_i B_i(x) = 1$. Поскольку B -сплайны неотрицательны с минимальным носителем, коэффициенты разложения произвольной функции близки к значениям функции в узлах. Это позволяет избежать

резких колебаний коэффициентов, минимизировать ошибки компенсации, и при всём этом максимизировать стабильность схем численного расчёта.

Таким образом становится ясно, что B -сплайны обладают свойствами, исключительно подходящими для использования в теории R -матрицы. Они образуют полный базис на конечном интервале $[0, a]$, имеют универсальный характер и очень удобны в численных расчетах, поскольку позволяют избежать конечно-разностных формул.

Метод R -матрицы с применением B -сплайнов реализован в программном комплексе BSR [2], с помощью которого в рамках настоящей работы были рассчитаны амплитуды ионизации различных атомных и ионных состояний. Следует также отметить важное преимущество комплекса BSR – он позволяет вычислять матричные элементы между состояниями многоэлектронных систем, одноэлектронные волновые функции (орбитали) в которых могут быть рассчитаны в различных спектроскопических моделях. Тем самым BSR даёт возможность учитывать полную неортогональность базисных наборов функций начального и конечного состояний, что позволяет эффективно учитывать проявление различных корреляций и релаксаций в исследуемой системе.

Глава 2. Образование двойной К-вакансии в неоне (с привлечением данных эксперимента на European XFEL)

В данной главе используются материалы, опубликованные в статьях [A4], [A8] и [A9].

2.1 Общий обзор

Исследования формирования и распада состояний с двойной глубокой вакансией (Double-core-hole, DCH) имеют большое значение как для фундаментальной физики, так и для приложений, таких как изучение радиоактивных повреждений биологических образцов при когерентной дифракционной визуализации [5–7]. Они имеют решающее значение для молекулярной спектроскопии из-за больших химических сдвигов в состояниях DCH. Эти состояния могут случайно возникнуть в результате ядерных реакций [8], и в течение некоторого времени они изучались при однофотонной ионизации синхротронным излучением, сопровождаемой процессом встряски на дискретные состояния [9–11] (также называемые гиперсаттелитами), или встряски в состояния континуума (прямая многократная ионизация) [12; 13]. Также развивались косвенные методы изучения состояний DCH, такие как [14; 15], эмиссия рентгеновского излучения [16], и схемы на совпадения [17].

С появлением лазеров на свободных электронах (ЛСЭ) эти состояния стали доступны в нелинейном последовательном режиме ионизации, когда есть задержка по времени δt между образованием состояний с одной и двумя вакансиями во внутренней оболочке, и существует динамическая конкуренция (в зависимости от интенсивности и продолжительности импульса) между Оже-распадом состояний с одной вакансией на внутренней оболочке (Single-core-hole, SCH) и возбуждением на состояния с двумя вакансиями на внутренней оболочке [18–20]. Конкуренция прямого и последовательного двухфотонного механизма многократной ионизации была предметом многочисленных исследований [21–23]. В настоящем исследовании мы ожидаем, что последовательный механизм является доминирующим из-за резонансного усиления, что подтверждается экспериментальными наблюдениями [20].

С теоретической точки зрения описание состояний с К-вакансией очень сложно. Задействованные ионные состояния содержат по меньшей мере две от-

крытые оболочки. Точные расчеты состояний должны учитывать перестройку электронных оболочек после ионизации или возбуждения внутренней оболочки, а также электронные корреляции, особенно в валентных оболочках. Существует множество расчетов для конфигураций типа SCH $1s^{-1}np$ [24–28] и обширный обзор и обновленные расчеты для атома неона, а также интерпретация результатов, представленных в [29]. С другой стороны, гораздо меньше исследований было проведено для конфигураций типа DCH $1s^{-2}np$ [11; 30; 31].

В настоящей главе представлено расширенное теоретическое обсуждение состояний DCH. Поскольку исследования таких экзотических систем уже запланированы, наши результаты должны быть интересны для будущих экспериментов на рентгеновских ЛСЭ (РЛСЭ).

Возможные пути многократной ионизации неона сильным интенсивным рентгеновским импульсом представлены на рисунке 2.1. Все процессы инициируются ионизацией внутренней атомной $1s$ -оболочки, и испускаемый электрон обладает энергией $\omega - IP_1$. (а) Если энергия фотона ниже порога ионизации Ne^+ $1s$ -оболочки, происходит либо Оже-распад в Ne^{2+} состояние, либо резонансное возбуждение $1s$ -электрона в np -состояние. Последний процесс становится доминирующим с увеличением интенсивности импульса. Возбужденные состояния могут распадаться на различные состояния Ne^{2+} через такие процессы как: оже-распад, полуторный распад, «встряска» и т.п. (б) Если энергия фотона выше порога ионизации Ne^+ $1s$ -оболочки, оже распад $1s^1 2s^2 2p^6 \ ^2S$ конкурирует с ионизацией в Ne^{2+} с последующими распадами на Ne^{3+} состояния.

2.2 Спектроскопические модели и спектры фотопоглощения вблизи порога ионизации $1s$ -оболочки иона неона

Мы провели фотоионизационные расчеты в рамках нерелятивистского приближения LS-связи в подходе R-матрицы с B-сплайнами [2]. Каждая отдельная электронная волновая функция в начальном и конечном состояниях была получена многоконфигурационным методом Хартри-Фока [1]. Сечение фотопоглощения для Ne^+ $1s^1 2s^2 2p^6$ в области энергий фотонов, охватывающей автоионизационную серию $1s^{-2}np$ ($n = 3, 4, \dots, \infty$) в двух моделях (подробности см. ниже) показано на рисунке 2.2. В обеих моделях начальное состояние Ne^+

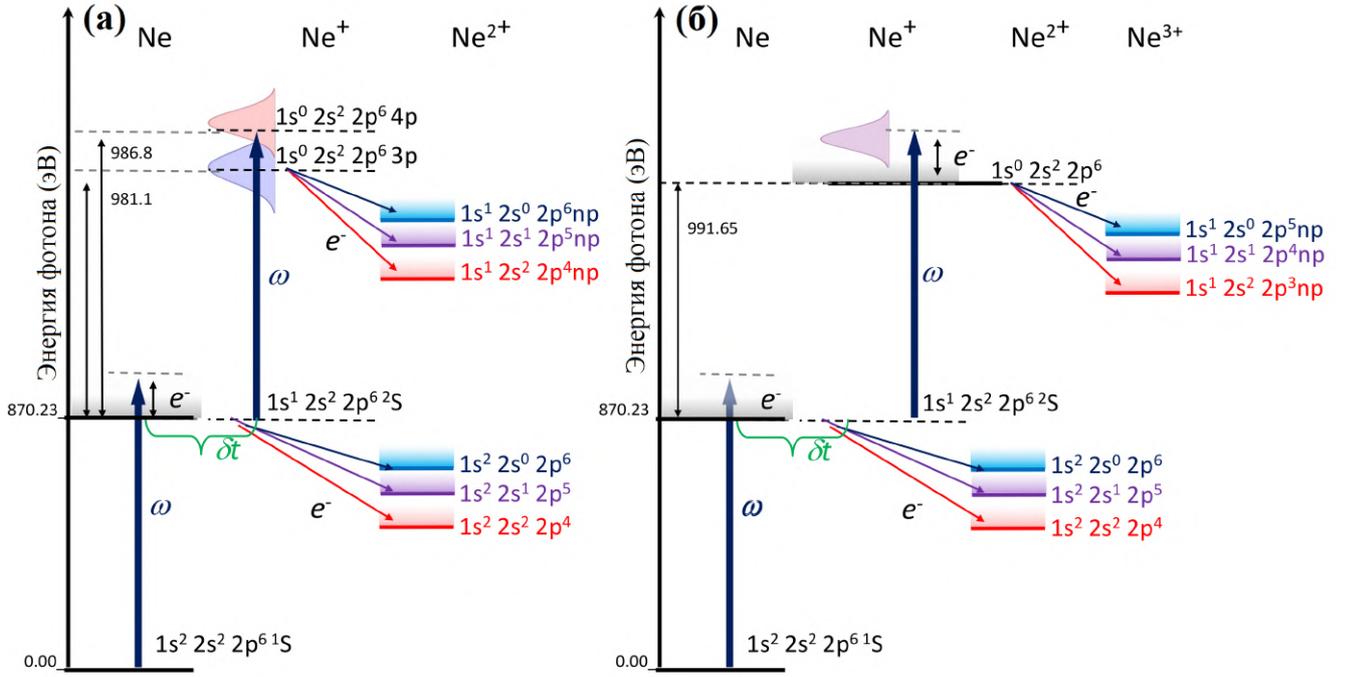


Рисунок 2.1 — Кратная ионизация Ne для энергии фотона ниже (а) и выше (б) порога ионизации $1s$ -оболочки Ne^+ (991.65 эВ). Потенциал ионизации атома из $1s$ -оболочки, $IP_1 = 870.23$ эВ, взят из публикации [32].

$1s^1 2s^2 2p^6$ является чистым 2S состоянием, а наборы конечных двухзарядных состояний Ne^{2+} отличаются следующим образом:

(i) в первой модели были подключены только конфигурации, соответствующие распадам с активным np -электроном (*Participant*) без возможности «встрясок» — \mathcal{P} -модель:

$1s^1 2s^2 2p^5$, $1s^0 2s^2 2p^6$ со всеми возможными значениями полного орбитального и спинового углового момента;

(ii) во второй модели к \mathcal{P} -модели были подключены конфигурации, соответствующие распадам с пассивным np -электроном (*Spectator*) при $n = 3 - 8$, а также конфигурации с $3s$ и $3d$ электронами — \mathcal{SP} -модель. Все вместе они образуют следующий набор:

$$\begin{aligned}
 &1s^1 2s^2 2p^5, 1s^1 2s^1 2p^6, 1s^0 2s^2 2p^6, \\
 &[1s^1 2s^2 2p^4, 1s^1 2s^0 2p^6, 1s^0 2s^2 2p^5, 1s^1 2s^1 2p^5, 1s^0 2s^1 2p^6] 3s/3d, \\
 &[1s^1 2s^2 2p^4, 1s^1 2s^0 2p^6, 1s^0 2s^2 2p^5, 1s^1 2s^1 2p^5, 1s^0 2s^1 2p^6] np (n = 3 - 8).
 \end{aligned}$$

Из рисунка 2.2 видно, что подключение состояний, соответствующих каналу распада с пассивным (*spectator*) электроном, критически важно для

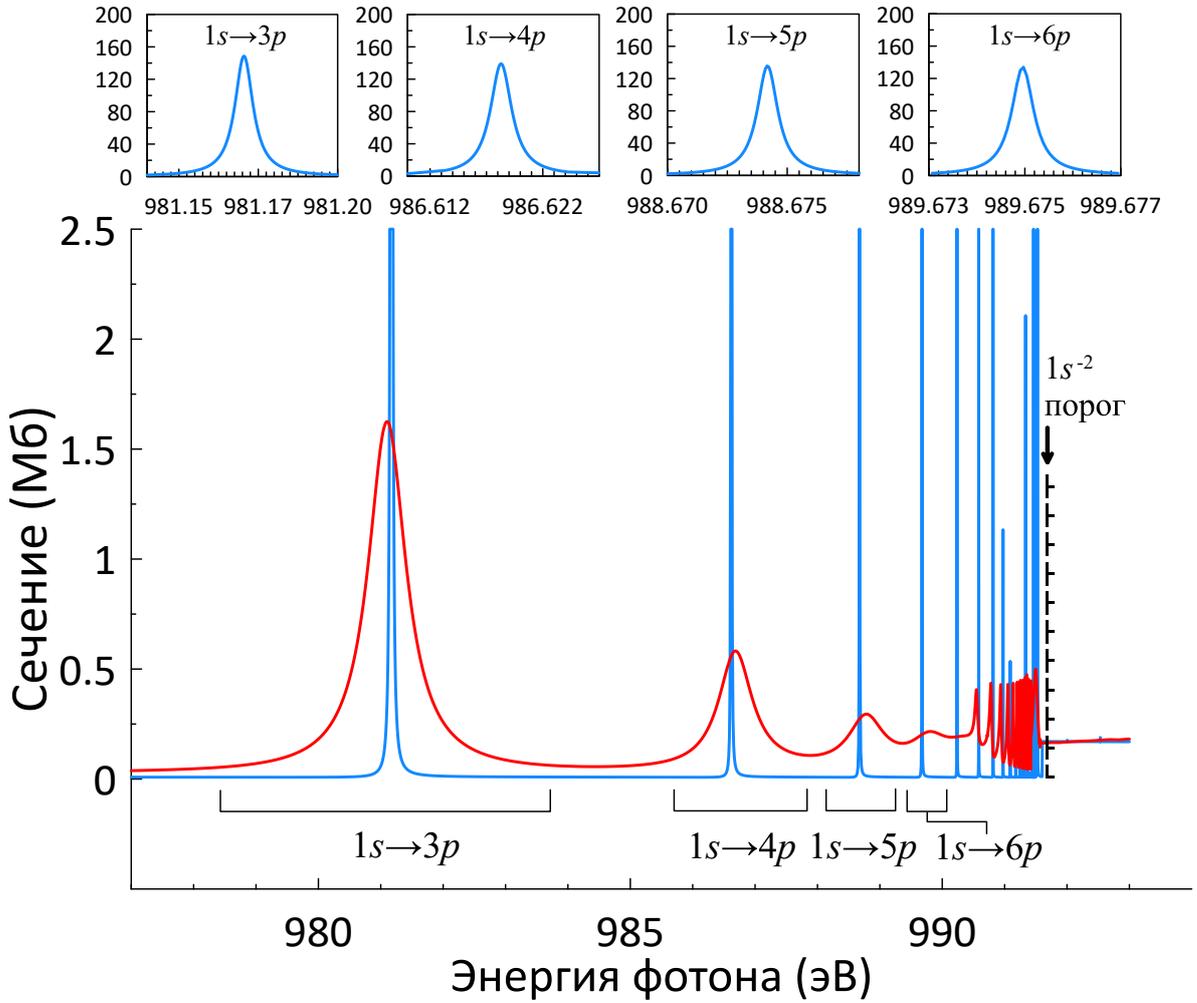


Рисунок 2.2 — Спектр фотопоглощения в простой (\mathcal{P}) и расширенной (\mathcal{SP}) моделях: синяя и красная кривые, соответственно. Вставки более детально показывают спектр в \mathcal{P} -модели.

описания формы резонансных структур. При подключении состояний, соответствующих только каналу распада с активным (participator) электроном (\mathcal{P} -модель), в спектре видна серия острых и узких пиков, сходящихся к порогу двойной ионизации $1s$ -оболочки неона. Напротив, если дополнительно подключены состояния, соответствующие каналу распада с пассивным электроном (\mathcal{SP} -модель), то каждый резонанс в серии становится гораздо шире. Узость каждого пика можно характеризовать его энергетической шириной Γ и, согласно принципу неопределённости Гейзенберга, можно оценить время жизни τ конкретного резонанса из соотношения $\tau \sim \hbar/\Gamma$. Таким образом, становится ясно, что пренебрежение каналами распада с пассивным np -электроном ведут к чрезвычайно сильно завышенным временам жизни ДСН-резонансов типа $1s^{-2}np$. Сравнение ширин и соответствующих времён жизни $1s^{-2}np$ -резонансов, полученных в рамках двух моделей, представлено в Таблице 1.

Таблица 1 — Ширины и времена жизни $1s^{-2}np$ ($n = 3 - 6$) резонансов, полученные в двух моделях.

Конфигурация	Модель \mathcal{P}	Модель \mathcal{SP}	Модель \mathcal{P}	Модель \mathcal{SP}
	Ширина, мэВ		Время жизни, фс	
$1s^{-2}3p$	5.6	740	117.5	0.88
$1s^{-2}4p$	2.3	650	286.1	1.02
$1s^{-2}5p$	1.1	-	598.4	-
$1s^{-2}6p$	0.57	-	1154.8	-

В Таблице 2 представлены брэнчинги (относительные вклады) распадов резонансов $1s^{-2}3p$ (в %) на состояния иона Ne^{2+} , полученные в двух описанных выше моделях. При анализе Таблицы 2 можно увидеть, что в более точной \mathcal{SP} -модели менее 3% распадов вызваны процессами с активным электроном или «стряхиванием» (shake-down) электрона; 69.7% связаны с процессами с пассивным электроном, затрагивающими только валентную $2p$ -оболочку, с доминирующими конечными состояниями, соответствующими большим статистическим весам (линия 10 – 3D и линия 12 – 3F); распады, связанные с пассивным электроном и затрагивающие только $2s$ -оболочку, идущие с образованием как одиночных, так и двойных $2s$ -дырок, несут вклад около 16.5%; и, наконец, 11.7% приходится на процессы «встряски» (shake-up) типа $3p \rightarrow np$ ($n \geq 4$).

Таблица 3 представляет аналогичные результаты для распадов резонансов $1s^{-2}4p$ и, в общем, подтверждает названные выше зависимости, за одним лишь исключением: для состояний типа $1s^{-2}4p$ «стряхивание» вида $4p \rightarrow 3p$ оказывается более важным и составляет порядка 8.7%.

Таблица 2 — Бренчинги (относительные вклады) распадов резонансов $1s^{-2}3p$ (в %) на состояния иона Ne^{2+} с указанными электронными конфигурациями, полученные в двух моделях.

Номер, п/п	Конфигурация	Терм	\mathcal{P} -модель	\mathcal{SP} -модель
$1s^0 2s^2 2p^6 3p$				
1	$1s^1 2s^2 2p^5$	3P	62.0	1.12
2	$1s^1 2s^2 2p^5$	1P	38.0	0.60
3	$1s^1 2s^1 2p^6$	3S	-	0.68
4	$1s^1 2s^1 2p^6$	1S	-	0.29
5	$1s^1 2s^2 2p^4 [^2S] 3p$	1P	-	1.85
6	$1s^1 2s^2 2p^4 [^2S] 3p$	3P	-	6.77
7	$1s^1 2s^2 2p^4 [^2P] 3p$	1P	-	1.40
8	$1s^1 2s^2 2p^4 [^2P] 3p$	3P	-	2.81
9	$1s^1 2s^2 2p^4 [^2D] 3p$	1D	-	4.93
10	$1s^1 2s^2 2p^4 [^2D] 3p$	3D	-	15.22
11	$1s^1 2s^2 2p^4 [^2D] 3p$	1F	-	7.23
12	$1s^1 2s^2 2p^4 [^2D] 3p$	3F	-	21.61
13	$1s^1 2s^2 2p^4 [^4P] 3p$	3D	-	0.003
14	$1s^1 2s^2 2p^4 [^4P] 3p$	3P	-	0.62
15	$1s^1 2s^2 2p^4 [^2D] 3p$	3P	-	4.70
16	$1s^1 2s^2 2p^4 [^2D] 3p$	1P	-	2.15
17	$1s^1 2s^2 2p^4 [^2P] 3p$	3D	-	0.19
18	$1s^1 2s^2 2p^4 [^2P] 3p$	1D	-	0.18
19	$1s^1 2s^1 [^1S] 2p^5 [^2P] 3p$	3S	-	0.62
20	$1s^1 2s^1 [^1S] 2p^5 [^2P] 3p$	3D	-	3.60
21	$1s^1 2s^1 [^1S] 2p^5 [^2P] 3p$	1D	-	1.23
22	$1s^1 2s^1 [^1S] 2p^5 [^2P] 3p$	1P	-	0.74
23	$1s^1 2s^1 [^1S] 2p^5 [^2P] 3p$	1S	-	0.32
24	$1s^1 2s^1 [^1S] 2p^5 [^2P] 3p$	3P	-	2.21
25	$1s^1 2s^1 [^3S] 2p^5 [^2P] 3p$	3D	-	2.06
26	$1s^1 2s^1 [^3S] 2p^5 [^2P] 3p$	3P	-	1.06
27	$1s^1 2s^1 [^3S] 2p^5 [^2P] 3p$	1P	-	0.44
28	$1s^1 2s^1 [^3S] 2p^5 [^4P] 3p$	3D	-	$5 \cdot 10^{-4}$
29	$1s^1 2s^1 [^3S] 2p^5 [^4P] 3p$	3P	-	$3 \cdot 10^{-4}$
30	$1s^1 2s^1 [^3S] 2p^5 [^4P] 3p$	3S	-	0.02
31	$1s^1 2s^1 [^3S] 2p^5 [^2P] 3p$	1S	-	0.14
32	$1s^1 2s^1 [^3S] 2p^5 [^2P] 3p$	1D	-	0.70
33	$1s^1 2s^0 2p^6 3p$	3P	-	2.45
34	$1s^1 2s^0 2p^6 3p$	1P	-	0.84
Сумма			100.0	88.33

Таблица 3 — Бренчинги (относительные вклады) распадов резонансов $1s^{-2}4p$ (в %) на состояния иона Ne^{2+} с указанными электронными конфигурациями, полученные в двух моделях.

Номер, п/п	Конфигурация	Терм	\mathcal{P} -модель	\mathcal{SP} -модель
$1s^0 2s^2 2p^6 4p$				
1	$1s^1 2s^2 2p^5$	3P	96.5	1.70
2	$1s^1 2s^2 2p^5$	1P	3.5	0.55
3	$1s^1 2s^1 2p^6$	3S	-	2.05
4	$1s^1 2s^1 2p^6$	1S	-	0.38
5	$1s^1 2s^2 2p^4 [^2S] 4p$	1P	-	1.59
6	$1s^1 2s^2 2p^4 [^2S] 4p$	3P	-	4.64
7	$1s^1 2s^2 2p^4 [^2P] 4p$	1P	-	0.04
8	$1s^1 2s^2 2p^4 [^2P] 4p$	3P	-	0.65
9	$1s^1 2s^2 2p^4 [^2D] 4p$	1D	-	3.46
10	$1s^1 2s^2 2p^4 [^2D] 4p$	3D	-	10.00
11	$1s^1 2s^2 2p^4 [^2D] 4p$	1F	-	4.64
12	$1s^1 2s^2 2p^4 [^2D] 4p$	3F	-	13.42
13	$1s^1 2s^2 2p^4 [^4P] 4p$	3D	-	$2 \cdot 10^{-4}$
14	$1s^1 2s^2 2p^4 [^4P] 4p$	3P	-	0.04
15	$1s^1 2s^2 2p^4 [^2D] 4p$	3P	-	2.94
16	$1s^1 2s^2 2p^4 [^2D] 4p$	1P	-	1.65
17	$1s^1 2s^2 2p^4 [^2P] 4p$	3D	-	0.003
18	$1s^1 2s^2 2p^4 [^2P] 4p$	1D	-	0.014
19	$1s^1 2s^1 [^1S] 2p^5 [^2P] 4p$	3S	-	0.72
20	$1s^1 2s^1 [^1S] 2p^5 [^2P] 4p$	3D	-	3.77
21	$1s^1 2s^1 [^1S] 2p^5 [^2P] 4p$	1D	-	1.30
22	$1s^1 2s^1 [^1S] 2p^5 [^2P] 4p$	1P	-	0.79
23	$1s^1 2s^1 [^1S] 2p^5 [^2P] 4p$	1S	-	0.34
24	$1s^1 2s^1 [^1S] 2p^5 [^2P] 4p$	3P	-	2.32
25	$1s^1 2s^1 [^3S] 2p^5 [^2P] 4p$	3D	-	2.21
26	$1s^1 2s^1 [^3S] 2p^5 [^2P] 4p$	3P	-	1.36
27	$1s^1 2s^1 [^3S] 2p^5 [^2P] 4p$	1P	-	0.48
28	$1s^1 2s^1 [^3S] 2p^5 [^4P] 4p$	3D	-	$3.1 \cdot 10^{-4}$
29	$1s^1 2s^1 [^3S] 2p^5 [^4P] 4p$	3P	-	$1.4 \cdot 10^{-4}$
30	$1s^1 2s^1 [^3S] 2p^5 [^4P] 4p$	3S	-	0.01
31	$1s^1 2s^1 [^3S] 2p^5 [^2P] 4p$	1S	-	0.14
32	$1s^1 2s^1 [^3S] 2p^5 [^2P] 4p$	1D	-	0.77
33	$1s^1 2s^0 2p^6 4p$	3P	-	2.62
34	$1s^1 2s^0 2p^6 4p$	1P	-	0.91
Сумма			100.0	65.51

Таблица 4 — Вероятности (в %) «встряски» электронов при атомной ионизации, полученные в расширенной модели при энергии фотона $\hbar\omega = 1080$ эВ.

Номер, п/п	Конфигурация	Терм	$\mathcal{SP}^{(0)}$ -модель
1	$1s^1 2s^2 2p^6$	2S	93.60
2	$1s^1 2s^2 2p^5 [^3P] 3p$	2D	0.07
3	$1s^1 2s^2 2p^5 [^3P] 3p$	2P	0.03
4	$1s^1 2s^2 2p^5 [^3P] 3p$	2S	0.90
5	$1s^1 2s^2 2p^5 [^1P] 3p$	2D	0.08
6	$1s^1 2s^2 2p^5 [^1P] 3p$	2P	0.017
7	$1s^1 2s^2 2p^5 [^1P] 3p$	2S	1.40
Сумма (3p)			2.50
8	$1s^1 2s^2 2p^5 [^3P] 4p$	2D	0.02
9	$1s^1 2s^2 2p^5 [^3P] 4p$	2P	0.012
10	$1s^1 2s^2 2p^5 [^3P] 4p$	2S	1.22
11	$1s^1 2s^2 2p^5 [^1P] 4p$	2D	0.021
12	$1s^1 2s^2 2p^5 [^1P] 4p$	2P	0.006
13	$1s^1 2s^2 2p^5 [^1P] 4p$	2S	1.16
Сумма (4p)			2.44
14	$1s^1 2s^2 2p^5 [^3P] 5p$	2D	0.01
15	$1s^1 2s^2 2p^5 [^3P] 5p$	2P	0.005
16	$1s^1 2s^2 2p^5 [^3P] 5p$	2S	0.97
17	$1s^1 2s^2 2p^5 [^1P] 5p$	2D	0.009
18	$1s^1 2s^2 2p^5 [^1P] 5p$	2P	0.003
19	$1s^1 2s^2 2p^5 [^1P] 5p$	2S	0.45
Сумма (5p)			1.45

Таблица 5 — То же, что в Таблице 4, для ионизации состояния $1s^1 2s^2 2p^6 {}^2S$ иона Ne^+ .

Номер, п/п	Конфигурация	Терм	$\mathcal{SP}^{(0)}$ -модель
1	$1s^0 2s^2 2p^6$	1S	92.20
2	$1s^0 2s^2 2p^5 3p$	3D	0.87
3	$1s^0 2s^2 2p^5 3p$	3P	0.35
4	$1s^0 2s^2 2p^5 3p$	3S	0.25
5	$1s^0 2s^2 2p^5 3p$	1D	0.13
6	$1s^0 2s^2 2p^5 3p$	1P	0.04
7	$1s^0 2s^2 2p^5 3p$	1S	2.60
Сумма (3p)			4.24
8	$1s^0 2s^2 2p^5 4p$	3D	0.33
9	$1s^0 2s^2 2p^5 4p$	3P	0.15
10	$1s^0 2s^2 2p^5 4p$	3S	0.08
11	$1s^0 2s^2 2p^5 4p$	1D	0.08
12	$1s^0 2s^2 2p^5 4p$	1P	0.025
13	$1s^0 2s^2 2p^5 4p$	1S	0.98
Сумма (4p)			1.65
15	$1s^0 2s^2 2p^5 5p$	3D	0.17
18	$1s^0 2s^2 2p^5 5p$	3P	0.08
14	$1s^0 2s^2 2p^5 5p$	3S	0.03
16	$1s^0 2s^2 2p^5 5p$	1D	0.05
17	$1s^0 2s^2 2p^5 5p$	1P	0.03
19	$1s^0 2s^2 2p^5 5p$	1S	1.58
Сумма (5p)			1.94

Строго говоря, существуют и другие механизмы, благодаря которым такие же конечные состояния (см. схему на рисунке 2.1 и обобщающую схему на рисунке 2.3) могли возникать в неоне и его ионах. Эти механизмы связаны с ионизацией нейтрального атома, или ионного SCH-состояния $1s^{-1}$, сопровождающейся процессом встряски в np -состояние. Чтобы оценить, насколько важны такие механизмы, мы рассчитали вероятности процессов встряски при атомной (см. Таблицу 4) и ионной (см. Таблицу 5) ионизации. Наш подход к таким расчетам основан на \mathcal{SP} -модели, т.е. начальное атомное (или ионное SCH) состояние является чистым состоянием, а конечные однократно (или двукратно) заряженные ионные состояния смешаны друг с другом. Отличие от описанной выше \mathcal{SP} -модели заключается в исключении состояний с $3s/3d$ -электронами и рассмотрении np -электронных состояний только при $n \leq 5$. Мы обозначаем этот подход как $\mathcal{SP}^{(0)}$ -модель. Из Таблиц 4 и 5 видно, что: (i) вероятность рассматриваемых механизмов подавлена в расчётах в рамках $\mathcal{SP}^{(0)}$ -модели и доминирующим механизмом является прямая ионизация внутренней оболочки; и (ii) более эффективная, хотя и маловероятная, «встряска» идёт в 2S -состояние (для атома) и 1S -состояние (для иона) остаточного иона. Последнее означает, что внутренний остов (кор) остается незатронутым электронной корреляцией.

2.3 Фотоэлектронный спектр и угловые распределения фотоэлектронов

Произведём моделирование фотоэлектронных спектров в предположении «идеальной» установки, где ширина пучка фотонов и разрешение детектора электронов составляют около 100 мэВ каждый, что позволяет полностью разрешить все DCH-резонансы. Для упрощения анализа мы представляем все фотоэлектронные спектры для энергий фотонов в диапазоне от 975 эВ до 995 эВ (с шагом 0.1 эВ) в виде двухпараметрической зависимости интенсивности спектральных линий от энергии фотона и энергии фотоэлектрона в области энергий последнего от 865 эВ до 890 эВ на рисунке 2.4 (резонансная карта).

На этом рисунке отчетливо видны группы линий, соответствующие тем или иным $1s^{-2}np$ -резонансам. Диагональные элементы на резонансной карте соответствуют конкретным преобладающим конечным состояниям. Когда энер-

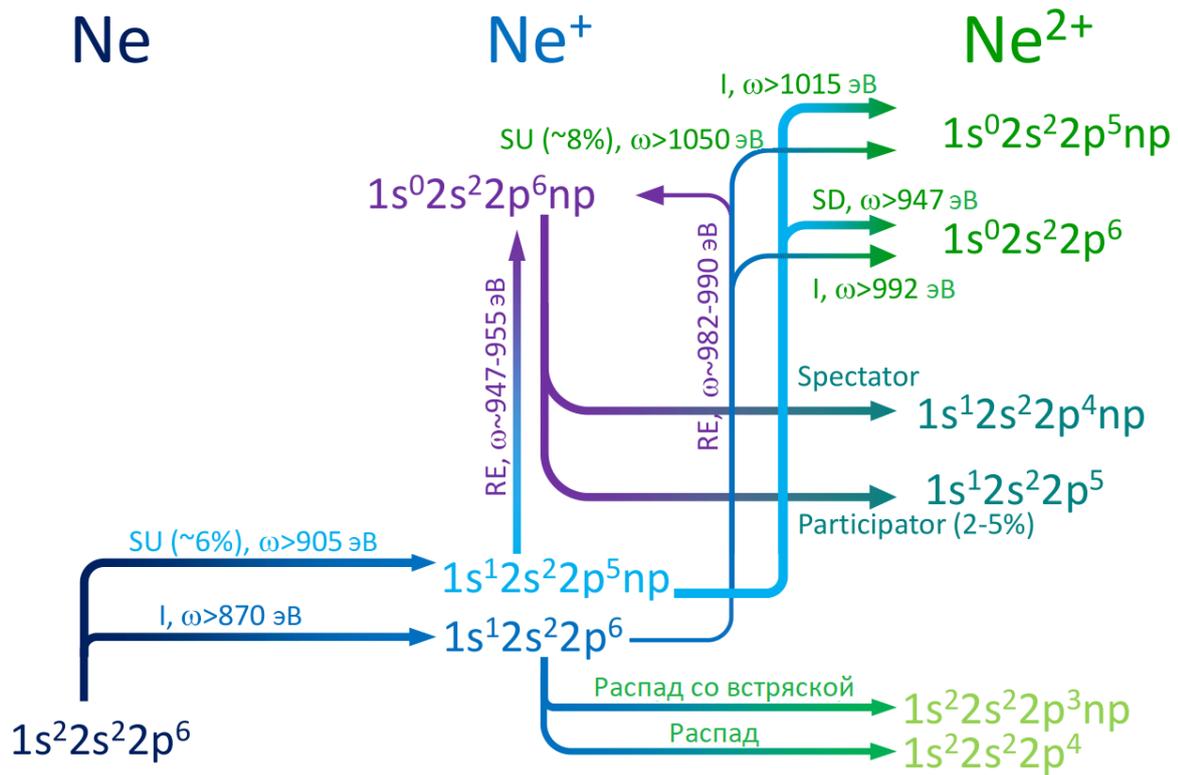


Рисунок 2.3 — Схема возможных процессов в неоне, облучённом интенсивным рентгеновским полем: I — ионизация; SU — ионизация со «встряской», SD — ионизация со «стряхиванием», RE — резонансное возбуждение. Кроме того, обозначения «spectator» и «participator» указывают на тип оже-распада (канал с пассивным и активным электроном, соответственно).

гия фотона настроена в $n = 3$ резонанс (981.1 эВ), каналы $1s^{-2}3p \rightarrow 1s^{-1}2p^{-2}3p$ (распад с пассивным электроном) и $1s^{-2}3p \rightarrow 1s^{-1}2p^{-2}4p$ (встряска) доминируют. В то же время есть слабый (однако, ненулевой) вклад при энергии ~ 886 эВ от процесса $1s^{-2}3p \rightarrow 1s^{-1}2p^{-1}$, в котором $3p$ -электрон является активным. Настраивая энергию фотона выше в $n = 4$ резонанс (986.8 эВ), мы наблюдаем схожую тенденцию, а именно: каналы $1s^{-2}4p \rightarrow 1s^{-1}2p^{-2}4p$ (распад с пассивным электроном) и $1s^{-2}4p \rightarrow 1s^{-1}2p^{-2}5p$ (встряска) доминируют с преобладанием канала с пассивным электроном, и при этом также наблюдаются линии от канала распада $1s^{-2}4p \rightarrow 1s^{-1}2p^{-2}3p$ (стряхивание) в области энергий фотоэлектрона $\sim 886 - 887$ эВ. Поднимаясь далее по энергии резонансов для $n \geq 5$, описанная выше тенденция продолжает сохраняться с небольшим увеличением роли процессов «стряхивания» электронов.

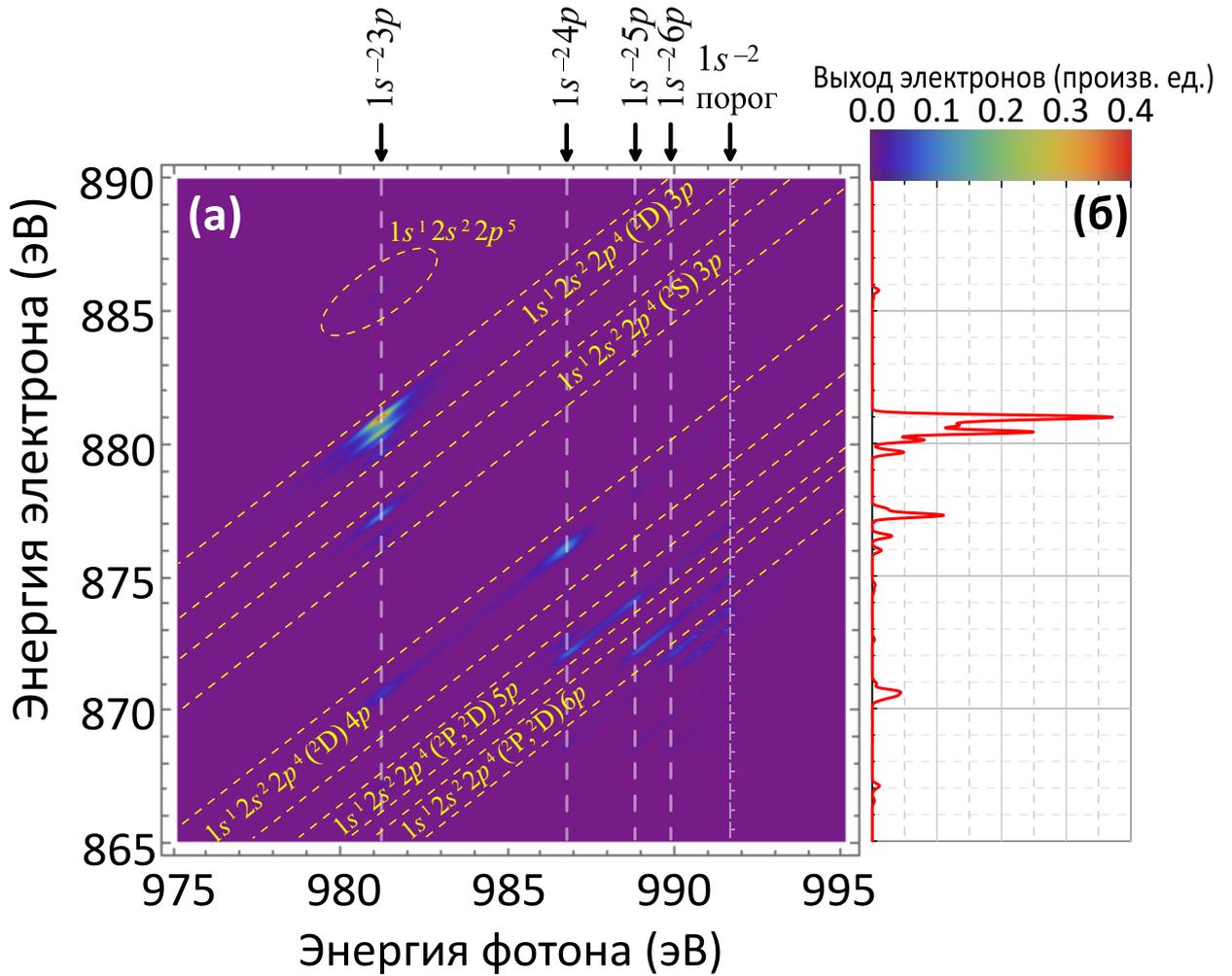


Рисунок 2.4 — (а) Смоделированная резонансная карта для малой ширины импульса (0.1 эВ) и детектора с высоким разрешением (0.1 эВ). (б) Смоделированный фотоэлектронный спектр (красная линия) при энергии фотона 981.1 эВ, соответствующей рассчитанной энергии возбуждения $1s^{-2}3p$ -резонанса. Эта линия соответствует сечению карты на панели (а) при данной энергии фотона.

Рисунок 2.5 демонстрирует смоделированные спектры для трех углов наблюдения: параллельно $\theta = 0^\circ$, под магическим углом $\theta = \arccos[1/\sqrt{3}] = 54.7^\circ$ и ортогонально $\theta = 90^\circ$ вектору поляризации поля. Так как состояние $1s^1 2s^2 2p^6 [^2S]$ иона Ne^+ не может быть поляризовано, форма угловых распределений фотоэлектронов (УРФ) определяется исключительно вторым полиномом Лежандра $P_2(\cos \theta)$, т.е.:

$$\sigma(\theta) = \sigma_0(1 + \beta P_2(\cos \theta)). \quad (2.1)$$

Когда сигнал при 0° выше, чем для магического угла, параметр угловой анизотропии положителен. Такая ситуация реализуется для линий G и H, соответствующих $1,^3F$ термам остаточного иона, а для линий E

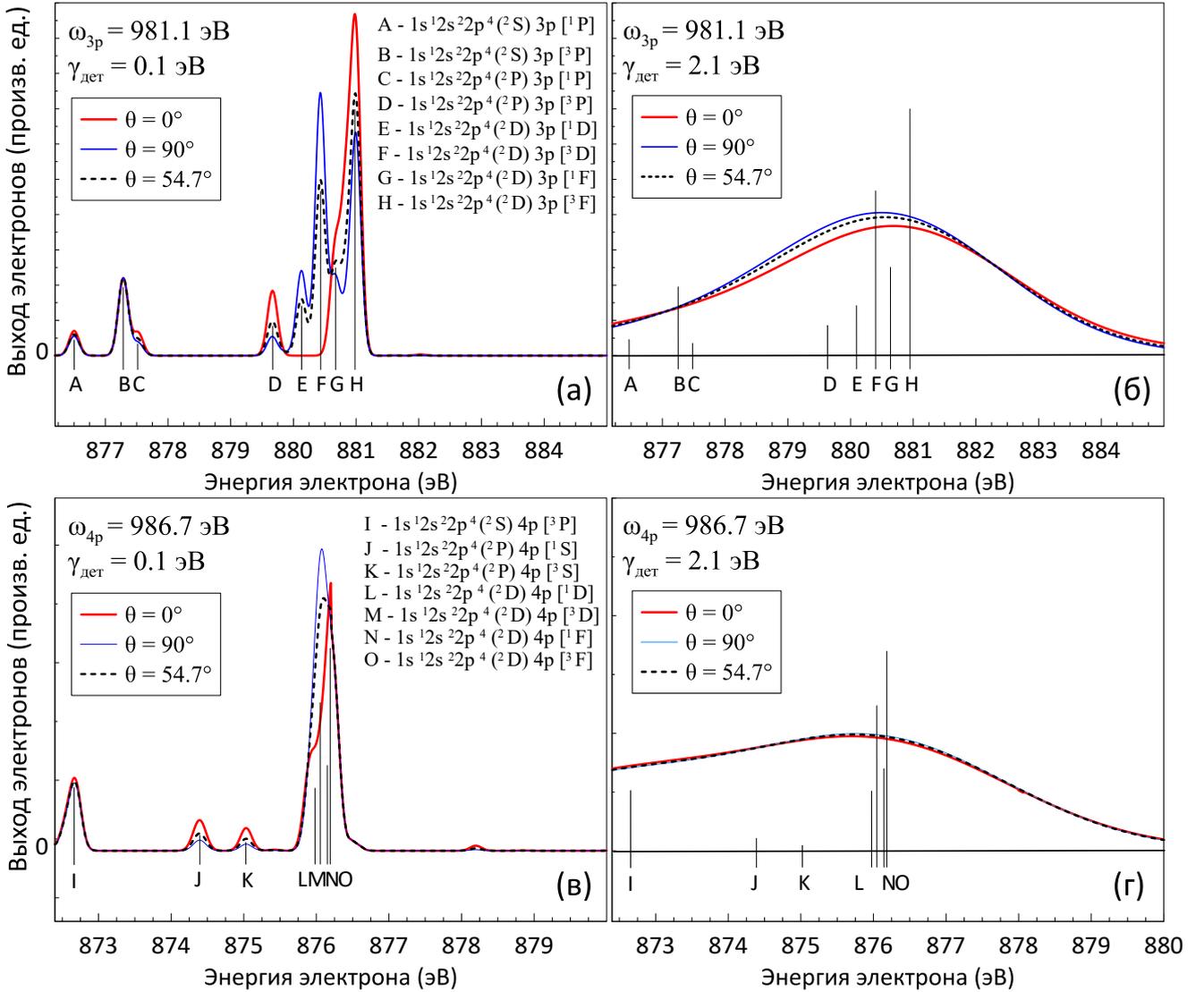


Рисунок 2.5 — Фотоэлектронный спектр для различных углов: вдоль вектора поляризации пучка ($\theta = 0^\circ$), магический угол ($\theta = \arccos[1/\sqrt{3}] = 54.7^\circ$) и ортогонально вектору поляризации ($\theta = 90^\circ$). Левый столбец (а, в): детектор высокого разрешения (0.1 эВ), правый столбец (б, г): реалистичный на данный момент детектор (2.1 эВ) [20]

и F, соответствующих $1,3D$ термам, ситуация противоположная. Линии A, B, C, D, соответствующие термам $1,3P$ практически изотропны. Поскольку мы рассматриваем ионизацию состояния $1s^1 2s^2 2p^6 \ ^2S$, то конечная система «ион+электрон» имеет угловой момент 1 (т. е. образует P -состояние) и s -волна разрешена только для остаточных ионов с термом $^2S_{f+1}P$. Таким образом, УРФ для линий E, F, G, H определяется d -волной, кроме того g -волна дает удивительно большой вклад в G и H. Пренебрегая последним, параметр анизотропии β принимает аналитические значения $\beta = -1$ для линий E и F и $\beta = 1/7$ для линий G и H, соответственно. Наличие s -волны в УРФ для линий A, B, C, D

естественно делает их более изотропными. Отметим, что $\beta = -1$ для терма остаточного иона $2S_f+1D$ приводит к полному исчезновению соответствующих линий в спектре, наблюдаемом параллельно поляризации поля (см. красную линию на рисунке 2.5).

Однако, свертка спектра с более реалистичным в настоящее время экспериментальным разрешением (например таким, как в эксперименте [20]) уменьшает его угловую анизотропию, поскольку самые сильные линии имеют разные угловые зависимости. Для ионизации с пассивными $4p$ (и выше) электронами, угловая зависимость практически не проявляется даже для «идеального» детектора.

2.4 Сопоставление теоретического моделирования с данными первого эксперимента на линии SQS Европейского ЛСЭ (EuXFEL)

Методом электронной спектроскопии высокого разрешения, доступным на линии Small Quantum Systems (SQS) европейского ЛСЭ (EuXFEL) экспериментально изучены переходные состояния атома неона с ионизованным кором глубокой $1s$ -оболочки в течение их времени жизни, которое составляет всего около 2.4 фс. Было показано, что этот метод является весьма мощным инструментом для исследования электронной структуры и динамики ионной материи. Применяя резонансную оже-спектроскопию, в эксперименте удалось зафиксировать высоколежащие ридберговские np -резонансы переходного иона $\text{Ne}^+ 1s^{-1}$ путем заселения их оставшимся электроном с основного уровня возбуждениями типа $\text{Ne}^+ 1s^1 2s^2 2p^6 + \hbar\omega \rightarrow \text{Ne}^{+*} 1s^0 2s^2 2p^6 np$ (см. рисунок 2.6).

Неон имеет энергию связи $1s$ -электрона равную 870.2 эВ, что показывает пороговую энергию фотона в пучке для создания SCH-состояния. После ионизации оставшийся основной электрон становится более прочно связанным, примерно на 125 эВ. Без дальнейшего взаимодействия накопленная кулоновская энергия в системе будет высвобождаться в течение примерно 2.4 фс в результате оже-распада. Если другой фотон с достаточной энергией поглощается до такой сверхбыстрой релаксации, то оставшийся электрон с $1s$ -орбитали может быть выброшен или резонансно возбужден на валентную орбиталь, создавая (резонансную) двойную дырку в K -оболочке (DCH-состояние).

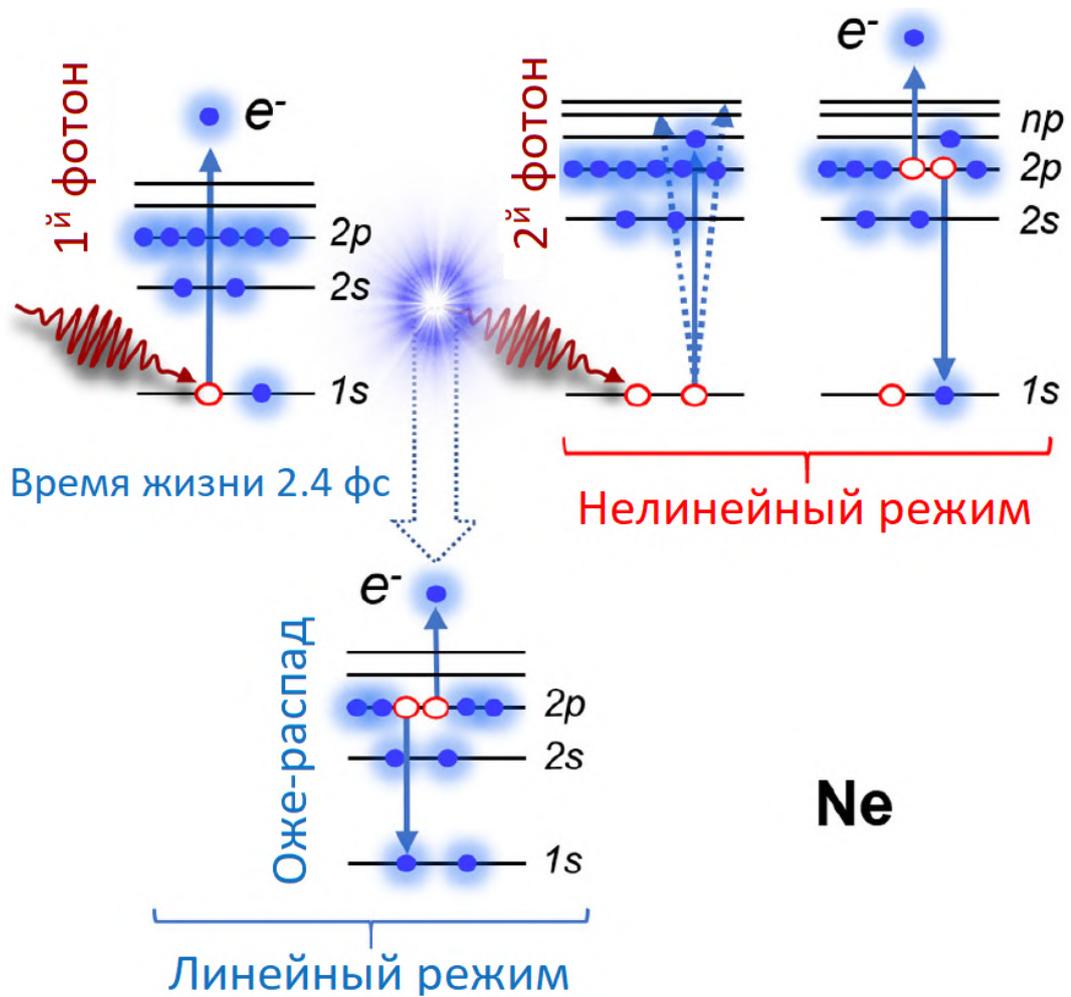


Рисунок 2.6 — Схема исследуемого процесса. Линейный режим (слева): за поглощением первого фотона и результирующей ионизацией неона обычно следует оже-распад примерно через 2.4 фс (сверху вниз). Нелинейный режим (справа): с короткими импульсами достаточно высокого флюенса линейная последовательность может быть перехвачена вторым фотоном, который создает ридберговские $1s^{-2}np$ -состояния в переходном ионе. Релаксация такого DCH-состояния приводит к выбросу электрона, который впоследствии детектируется.

Путем фиксации резонансов в такой сильно возбужденной и переходной системе можно изучить ионную структуру после генерации дырки в глубокой оболочке до того, как произойдет релаксация. Таким образом, представленный метод может создать временное окно для наблюдения в самом начале последующей динамики, индуцированной рентгеновским излучением.

На рисунке 2.7 показаны зарегистрированные экспериментально электронные спектры при различных энергиях рентгеновского излучения, охватывающих диапазон от нижнего ($n = 3$) и далее по всем ридберговским состояниям $1s^{-2}np$ вплоть до состояния непрерывного спектра. Отчетливо выделяются ин-

дивидуальные особенности резонансов $n = 3$ и $n = 4$, тогда как вышележащие состояния всё больше перекрываются. Сигнал с энергией электрона около 870 эВ остается примерно при той же энергии и для более коротких длин волн падающего излучения, откуда можно заключить, что это дискретный переход в ионе с двойной К-вакансией.

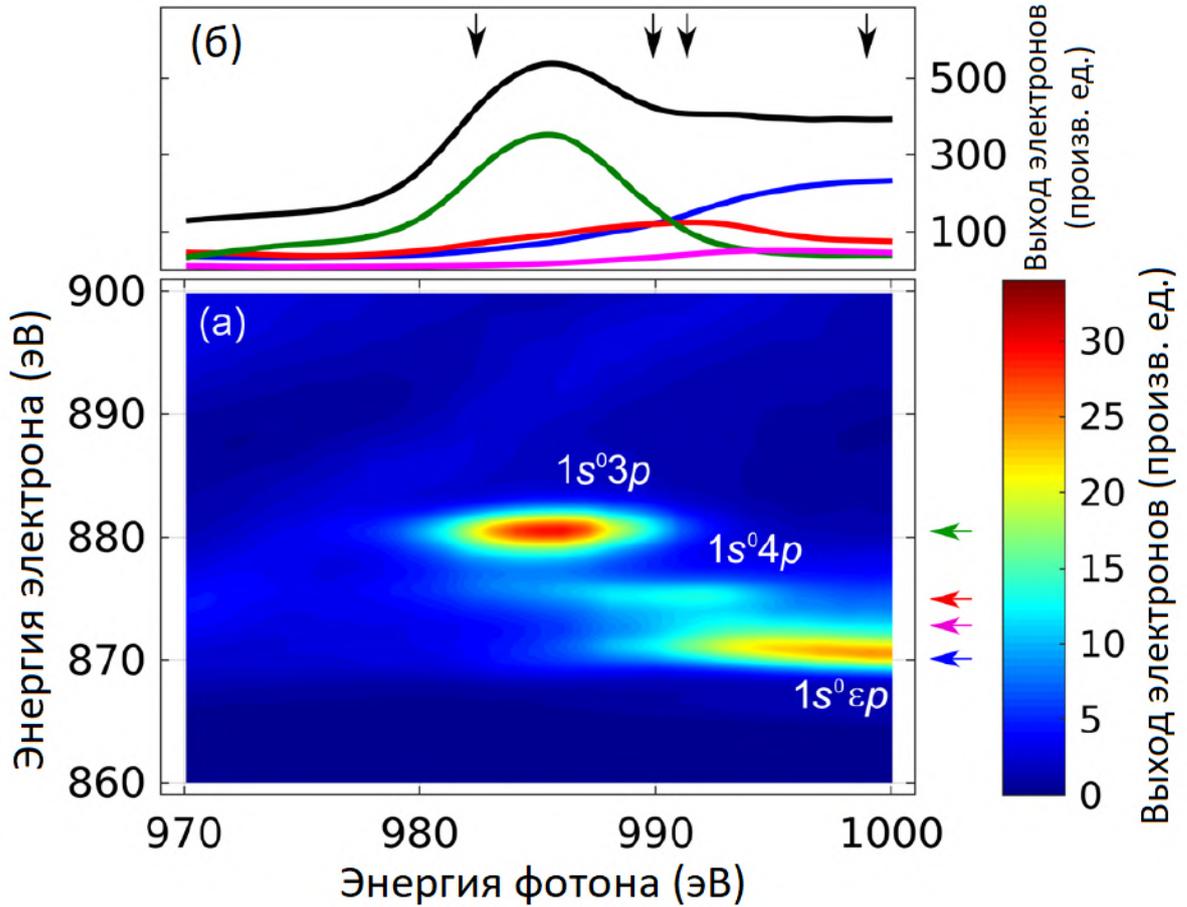


Рисунок 2.7 — (а) Резонансная карта переходного иона неона — совокупное представление электронных спектров, зарегистрированных экспериментально путем изменения энергии фотонов в области переходов $\text{Ne}^+ 1s^1 2s^2 2p^6 \rightarrow 1s^0 2s^2 2p^6 n p$ с шагом 1 эВ. (б) Общий выход оже-электронов от распада DCH-состояний (чёрная линия). Общий выход раскладывается на отдельные вклады для различных ридберговских состояний путем проецирования резонансной карты при выбранных энергиях электронов (см. цветные стрелки в правой части панели (а)): возбуждение $1s^{-2} 3p$ (зелёный, энергия электрона $E_k = 881$ эВ), $1s^{-2} 4p$ возбуждение (красный, $E_k = 875.5$ эВ), возбуждение $1s^{-2} 5p$ (пурпурный, $E_k = 872.5$ эВ), возбуждение $1s^{-2} \epsilon p$ (синий, $E_k = 870.5$ эВ). Чёрными стрелками указаны энергии фотонов, выбранные для детального анализа путей релаксации.

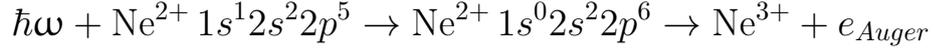
Интерпретация спектров и идентификация наблюдаемых экспериментально структур были произведены с помощью модельных спектров, основанных на фотоионизационных расчетах в рамках \mathcal{SP} -модели, описанной в разделе 2.2. Теоретически смоделированные спектры при отдельных энергиях фотона изображены на рисунке 2.8 в сравнении с экспериментальными результатами и показывают отличное общее согласие.

Для всех резонансов доминирующий канал распада связан с переходами типа $\text{Ne}^+ 1s^0 2s^2 2p^6 np \rightarrow \text{Ne}^{2+} 1s^1 2s^2 2p^4 np' (np = np')$. Самая низкая энергия фотона (рисунок 2.8а) выбрана для возбуждения исключительно ридберговского состояния $1s^{-2}np (n = 3)$. Смоделированный оже-спектр состояния $\text{Ne}^+ 1s^0 2s^2 2p^6 3p$ разложен на вклады в различные конечные состояния: $\text{Ne}^{2+} 1s^1 2s^2 2p^4 3p'$ (распад по каналу с пассивным электроном, обозначенный как $3p \rightarrow 3p'$) и $\text{Ne}^{2+} 1s^1 2s^2 2p^4 4p'$ (встряска, обозначенная как $3p \rightarrow 4p'$). Самая высокая энергия фотона (рисунок 2.8г) лежит выше порога $1s^{-2}$, а электронный спектр относится к нормальному оже-распаду ДСН-состояния. На двух средних панелях рисунка 2.8 (б и в) показаны спектры для энергий фотонов, запускающих возбуждение ридберговских состояний $1s^0 2s^2 2p^6 np (n = 4, n = 5)$. Из-за ширины фотонного пучка эти спектры содержат, помимо выделенного резонансного оже-перехода, также существенный вклад от возбуждения других близких резонансов, который также учтен в теории и также представлен на панелях (б) и (в). Распад резонансов $1s^0 2s^2 2p^6 np (n = 4, n = 5)$ подразделяется на вклад распада по каналу с пассивным электроном и вклад shake-up (встряска) и shake-down (стряхивание) процессов, которые обозначены аналогично рисунку 2.8а.

Процедура моделирования теоретических спектров описана в разделе 2.2, поэтому сейчас мы лишь приведем их в формате, удобном для сопоставления с экспериментальными результатами, а именно в формате резонансной карты (см. рисунок 2.9). По своей сути этот рисунок повторяет данные рисунка 2.4, однако учитывает экспериментальные параметры (ширина фотонного пучка 8.5 эВ и разрешение электронного детектора 2.1 эВ). Сравнивая резонансные карты на рисунке 2.7 и рисунке 2.9, видим отличное согласие теоретического моделирования процесса и его экспериментального обнаружения, что подтверждает качество разработанной модели и правильное понимание механизма образования и распада двойных К-вакансий в переходных состояниях иона неона.

Эмиссионные линии нормального оже-распада смоделированы при рассмотрении однофотонной ионизации, как резонансного оже-распада состояния

$\text{Ne}^{2+} 1s^0 2s^2 2p^6$:



Каналы с конечными конфигурациями $\text{Ne}^{3+} 1s^1 2s^1 2p^5, 1s^1 2s^2 2p^4, 1s^1 2s^0 2p^6$ включены для корректного описания ширины оже-линии в дополнение к порогу $\text{Ne}^{3+} 1s^0 2s^2 2p^6$ оже-серии $\text{Ne}^{2+} 1s^0 2s^2 2p^5 np$ ($n = 2, 3, \dots, \infty$).

2.5 Заселенности атомных и ионных состояний при многократной ионизации

Интересен также вопрос о том, как ведут себя заселенности атомных и ионных состояний неона при многократной ионизации в зависимости от длительности падающего импульса ЛСЭ. Приведённые в разделе 2.2 расчёты ширин и бренчингов позволяют анализировать зависящую от времени заселённость различных состояний Ne и Ne^+ и, следовательно, относительную интенсивность фотоэлектронных линий, соответствующих различным процессам. Эволюция системы зависит от плотности потока фотонов (т.е. количества фотонов на единицу площади в единицу времени) и длительности импульса. В расчётах мы полагали временное гауссово распределение падающего потока, т.е.

$$j(t) = j_0 \exp(-4 \ln 2 t^2 / \tau^2), \quad (2.2)$$

где τ – полная ширина на половине высоты (FWHM) импульса. Поток фотонов связан с флюенсом F (т.е. с интегральным по всему импульсу числом фотонов на 1 \AA^2), следующим образом:

$$j_0 = \frac{2\sqrt{\ln 2} F}{\sqrt{\pi} \tau} = 0.0063634 \frac{F [\text{фотонов}/\text{\AA}^2]}{\tau [\text{фс}]}. \quad (2.3)$$

Для анализа эволюции системы применялся метод решения уравнений заселённости, описанный в [33]. На рисунке 2.10 показаны заселённости различных состояний, рассчитанные при высоком флюенсе фотонов $F = 1000 \text{ фотонов}/\text{\AA}^2$ и различных длительностях импульса: $\tau = 15 \text{ фс}, 30 \text{ фс}$ и 60 фс , соответственно; энергия фотона настроена в резонанс с переходом $1s \rightarrow 3p$ в Ne^+ . Поскольку общее количество фотонов одинаково, увеличение длительности импульса означает уменьшение потока. По этой причине

заселённость основного состояния стремится к одному и тому же значению (чёрные линии на панелях (а,б,в) рисунка 2.10). Для однозарядного иона с внутренней $1s$ -вакансией $1s^1 2s^2 2p^6$ (красные линии), существует конкуренция между оже-распадом в разные состояния Ne^{2+} (красные пунктирные линии) и возбуждением в $\text{Ne}^+ 1s^0 2s^2 2p^6 3p$ (синие линии). Из-за малого времени жизни обоих резонансов Ne^+ ($1s^{-1} 3p$ и $1s^{-2} 3p$), в конце импульса не должно оставаться заселённости этих состояний. На рисунке 2.10а показан случай с такой длительностью импульса, при которой вероятности распада или возбуждения промежуточного иона равны; для более длинных импульсов (рисунок 2.10б) промежуточный ион успевает распасться и продукты распада SCH-состояния $1s^1 2s^2 2p^6$ преобладают; для более короткого импульса (рисунок 2.10в) механизм возбуждения более эффективен и преобладают продукты распада DCH-резонанса $1s^{-2} 3p$.

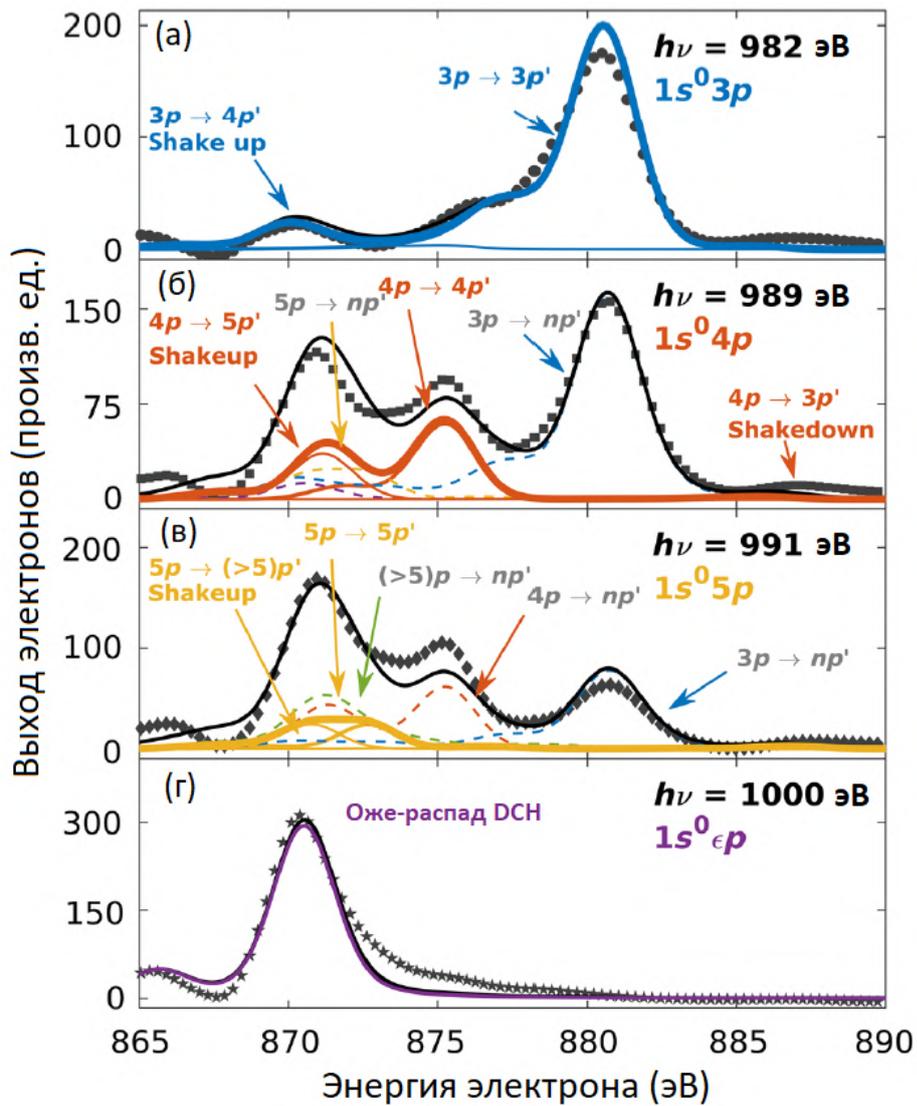


Рисунок 2.8 — Электронные спектры для энергий фотона, настроенных на отдельные резонансные структуры. Экспериментальные электронные спектры при (а) $h\nu = 982 \pm 0.5 \text{ эВ}$ (кружки), (б) $h\nu = 989 \pm 0.5 \text{ эВ}$ (квадраты), (в) $h\nu = 991 \pm 0.5 \text{ эВ}$ (ромбики) и (г) $h\nu = 1000 \pm 0.5 \text{ эВ}$ (звёздочки) представлены в сравнении с расчётным выходом от всех переходов, которые возможны в пределах указанного диапазона энергий фотонов (толстые чёрные кривые). Для каждой панели цвет линии означает следующее: синий — $3p$ возбуждение, красный — $4p$ возбуждение, жёлтый — $5p$ возбуждение, зелёный — $(> 5)p$ возбуждения, а фиолетовый цвет соответствует переходам в непрерывный спектр. Теоретические спектры разложены на вклад от резонансного возбуждения, выбранного по энергии фотона (сплошные толстые линии), а для панелей (б) и (в) также на непренебрежимо малые выходы от близких резонансов (штриховые линии), отмеченные серым цветом. Выходы возбуждений, выбранные по энергии фотона, разбиваются по вкладам, связанным с различными конечными состояниями (сплошные толстые линии — распад по каналу пассивного электрона; сплошные тонкие линии — распад по каналу shake-up или shake-down).

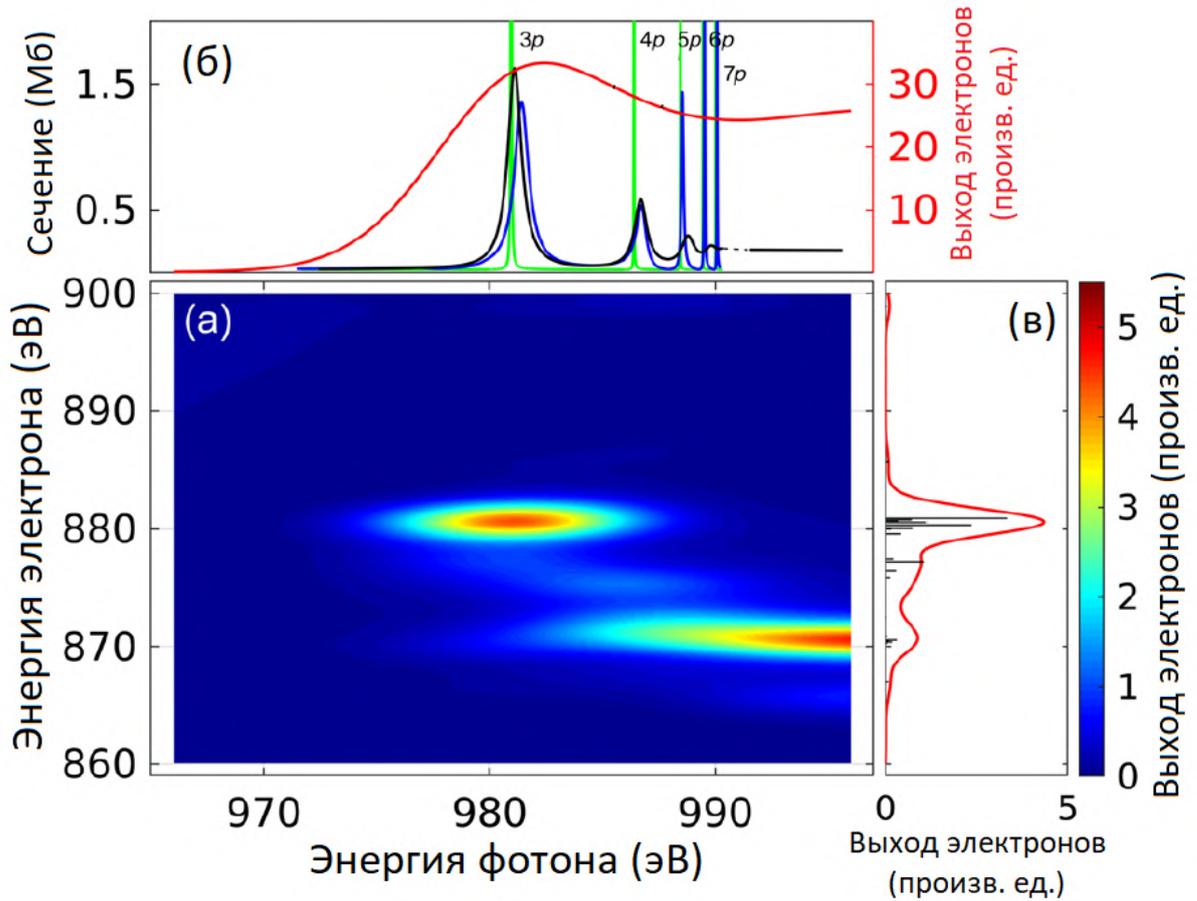


Рисунок 2.9 — (а) Теоретически смоделированная резонансная карта переходного иона неона для различных энергий фотонов в области переходов $\text{Ne}^+ 1s^1 2s^2 2p^6 \rightarrow \text{Ne}^+ 1s^0 2s^2 2p^6 np$. Карта получена в результате свёртки расчётных спектров электронов, зависящих от энергии фотонов, с двумерной гауссианой шириной на половине высоты (FWHM), взятых из экспериментального разрешения спектра электронов 2.1 эВ и фотонного пучка 8.5 эВ. (б) Левая ось: расчётное сечение переходного иона неона. Зеленая кривая: без учета каналов распада с пассивным np -электроном (\mathcal{S} -модель). Синяя кривая: с включением каналов распада, связанных с пассивными $3p$ - и $4p$ электронами. Черная кривая: с включением всех перечисленных в тексте каналов распада (\mathcal{SP} -модель). Масштаб правой оси представляет собой сечение в условных единицах для красной сплошной линии, полученной после свёртки с гауссианой шириной 8.5 эВ. Эта линия соответствует интегралу по оси кинетической энергии резонансной карты, показанной на панели (а). (в) Черные столбики: расчётный резонансный оже-спектр при энергии фотона 981 эВ, соответствующей расчётной энергии возбуждения $3p$ -резонанса. Красная кривая: тот же спектр после свертки с шириной фотонного пучка и с функцией отклика электронного спектрометра. Эта линия соответствует сечению резонансной карты, показанной на панели (а), при выбранной энергии фотона.

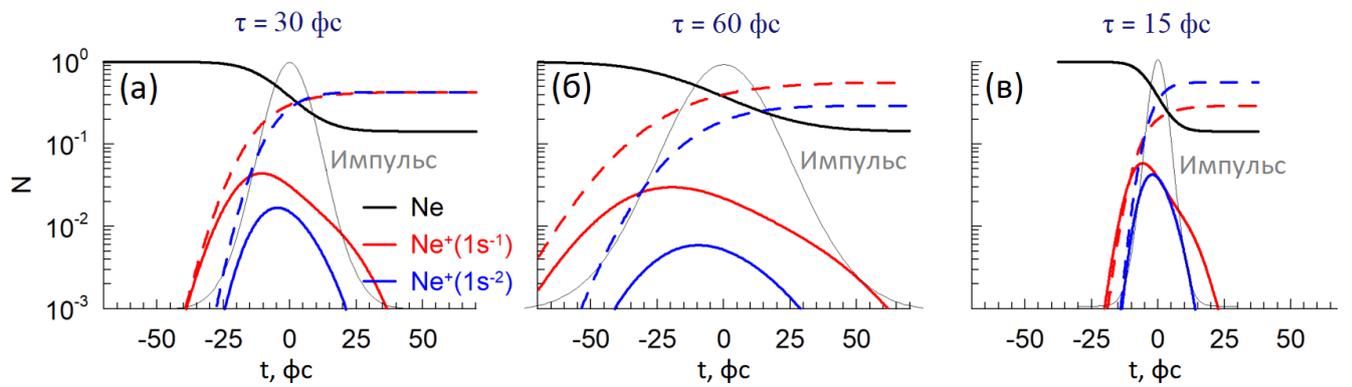


Рисунок 2.10 — Заселённость различных состояний при многократной ионизации неона импульсом энергии $\hbar\omega$, соответствующей возбуждению $1s \rightarrow 3p$ в Ne^+ : чёрная линия обозначает основное состояние атома неона; красная – состояние $\text{Ne}^+(1s^1 2s^2 2p^6)$; синяя – $\text{Ne}^+(1s^0 2s^2 2p^6 3p)$; пунктирные линии представляют собой суммарную заселённость состояний Ne^{2+} , происходящих от SCH-резонанса $\text{Ne}^+(1s^1 2s^2 2p^6)$ (красный) и DCH-резонанса $\text{Ne}^+(1s^0 2s^2 2p^6 3p)$ (синий). Флюенс $F = 1000$ фотонов/Å², панели соответствуют различным длительностям импульса: (а) $\tau = 30$ фс; (б) $\tau = 60$ фс, (в) $\tau = 15$ фс.

Глава 3. Ионизация внешних $4s$ и $4p$ оболочек криптона импульсами лазера на свободных электронах (с привлечением данных эксперимента на FLASH)

В данной главе используются материалы, опубликованные в статьях [A2], [A5], [A6] и [A7].

3.1 Общий обзор

Многokратная ионизация атомов интенсивными импульсами, генерируемыми лазером на свободных электронах (ЛСЭ), работающим в экстремальном ультрафиолете (XUV), наблюдалась с момента первых экспериментов на лазере на свободных электронах в Гамбурге (FLASH) [34]. Такие исследования имеют большое значение для проверки теоретических моделей описания простого нелинейного процесса в поле XUV-импульса. В процессе многократной ионизации можно выделить два режима:

(i) Энергия фотона ЛСЭ достаточно высока, чтобы выбить электрон из внутренней оболочки. В течение нескольких фемтосекунд образовавшаяся дырка заполняется электроном из внешней оболочки посредством одиночного или каскадного механизма распада Оже. Сверхбыстрая динамика оже-распада конкурирует с поглощением ионом-мишенью другого фотона из того же фемтосекундного импульса ЛСЭ. Поэтому ионизация мишени часто протекает через цепочку последовательных фотоионизационных и оже-распадов [35]. Обычно выходы ионов различных зарядовых состояний измеряются в эксперименте в зависимости от параметров импульса ЛСЭ и сравниваются с соответствующими предсказаниями теоретических моделей [36; 37]. До сих пор в литературе сообщалось лишь об ограниченном количестве электронных спектров в этом режиме [35; 38].

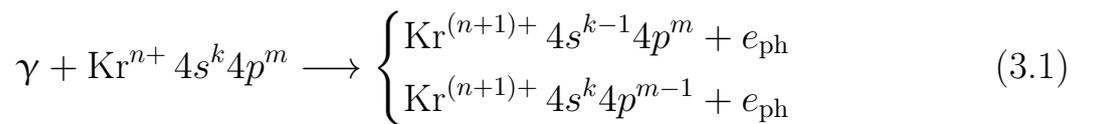
(ii) Энергии фотона недостаточно для создания дырки во внутренней оболочке, поэтому оже-процесс энергетически запрещен, если пренебречь многофотонной ионизацией. Атом затем ионизируется только последовательным поглощением фотонов валентными электронами до тех пор пока это энергетически допустимо. Последовательная фотоионизация в этом режиме наблюдалась в инертных газах [39—43] и экспериментальные результаты сравнивались с теоретическими предсказаниями [44—47]. Для этих процессов, помимо выхода ионов

и фотоэлектронных спектров, как экспериментально, так и теоретически изучались угловое распределение и даже угловая корреляция [39; 45; 48; 49] двух вылетевших фотоэлектронов. Исследовалась также важная роль автоионизационных резонансов [43; 50; 51]. Насколько нам известно, до сих пор не сообщалось об исследованиях множественной ионизации за пределами трехзарядных ионов в режиме (ii), за исключением общей теоретической формулировки для угловых распределений фотоэлектронов в [52].

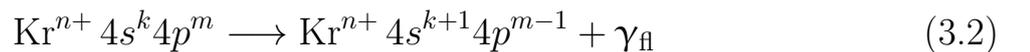
Настоящее исследование относится к типу (ii). Основной целью данной главы является теоретический анализ и предсказание последовательной ионизации Kr при энергиях фотонов в интервале 50–80 эВ, т.е. ниже порога возбуждения 3*d*-дырки (91.2 эВ, [53]). В этом интервале энергий не образуется 3*d*-дырка и потому оже-распад исключён.

3.2 Кратная ионизация 4*s* и 4*p* оболочек атома криптона: сечения фотоионизации, заселенности различных состояний, выходы ионов, фотоэлектронные спектры

Поскольку оже-распад энергетически запрещен, основными возможными процессами являются фотоионизация либо с оболочки 4*s*, либо с оболочки 4*p* с испусканием фотоэлектрона e_{ph}



или радиационный переход с уровня 4*p* на уровень 4*s* с испусканием фотона флуоресценции γ_{fl}



Последовательная ионизация валентных оболочек криптона и его ионов схематично представлена на рисунке 3.1, где указаны пути ионизации между ионными конфигурациями от нейтрального атома Kr к его трёхзарядному иону Kr^{3+} . «Горизонтальные» радиационные переходы происходят между энергетическими уровнями одного и того же иона. Фактически каждый указанный уровень включает в себя все возможные мультиплетные состояния

конфигурации, которые учитывались при расчетах. При энергиях фотонов, не превышающих 50.85 эВ, ионизация из электронных конфигураций $\text{Kr}^{3+} 4s^k 4p^m$ энергетически запрещена. Для энергий между 50.85 эВ и 80 эВ разрешены каналы ионизации $\text{Kr}^{3+} 4s^k 4p^m$ в более высокозарядные состояния, но мы ими пренебрегаем в рамках настоящего исследования (см. разъяснения ниже). Таким образом, мы рассматриваем последовательную ионизацию вплоть до тройной трёхфотонной ионизации, а схема на рисунке 3.1 ограничена переходами до Kr^{3+} . Тонкая структура мультиплетных состояний в данном контексте не рассматривается, а производится суммирование и усреднение по уровням тонкой структуры. При таком подходе ширина спектра импульса ЛСЭ и разрешение детектора электронов сравнимы с расщеплением ионов по тонкой структуре: $4s^2 4p^5 \ ^2P^o$ (0.65 эВ), $4s^2 4p^4 \ ^3P$ (0.66 эВ), $4s^1 4p^5 \ ^3P^o$ (0.69 эВ), $4s^2 4p^4 \ ^2D$ (0.20 эВ), $4s^2 4p^3 \ ^2P^o$ (0.39 эВ), $4s^1 4p^4 \ ^4P$ (0.66 эВ), $4s^1 4p^4 \ ^2D$ (0.11 эВ), $4s^1 4p^4 \ ^2P$ (0.34 эВ). Подробные данные о переходах между мультиплетными состояниями на первых трёх ступенях ионизации от Kr до Kr^{3+} представлены в Таблице 6.

Чтобы проследить динамику заселенностей состояний, мы применяем метод решения скоростных уравнений, широко используемый при описании последовательной ионизации атомов рентгеновскими импульсами ЛСЭ (см., например, [56–63]). Для фемтосекундных импульсов радиационными переходами $4p \rightarrow 4s$ можно пренебречь, и тогда во временной динамике будет преобладать фотоионизация.

Скоростные уравнения для заселенностей уровней в таком случае принимают форму (используются атомные единицы, если не указано иное)

$$\frac{dN_i(t)}{dt} = j(t) \sum_{j \neq i} [\sigma_{j \rightarrow i} N_j(t) - \sigma_{i \rightarrow j} N_i(t)] , \quad i, j = 1, 2, \dots, M \quad (3.3)$$

где $N_i(t)$ – заселенность состояния i , $\sigma_{i \rightarrow j}$ – сечение фотоионизации с уровня i иона Kr^{n+} на уровень j иона $\text{Kr}^{(n+1)+}$, $j(t)$ – интенсивность падающего излучения, которая изменяется со временем в соответствии с формой импульса, M – число состояний, учитываемых при рассмотрении временной динамики последовательной ионизации. В нашем случае $M = 17$ в соответствии с Таблицей 6. В системе (3.3) мы не включаем возможность встряски и однофотонные каналы двойной ионизации [64], однако учитываем встряску, а также автоионизационные резонансы, при расчете сечений фотоионизации $\sigma_{i \rightarrow j}$.

Амплитуды фотоионизации различных состояний атома и ионов криптона типа $4s^k 4p^m \ ^{2S+1}L$ были рассчитаны методом R-матрицы с B -сплайнами [2]

Таблица 6 — Список путей последовательной трехфотонной ионизации Кг по схеме LS-связи. Столбцы и линии соответствуют начальному и конечному состояниям, соответственно. МР — максимально допустимый ранг состояния при последовательной ионизации. Различные переходы, дающие вклад в одну фотоэлектронную линию, мы обозначаем заглавной буквой. Цифры — экспериментальные энергии порогов ионизации в соответствии с [54] для соответствующих переходов в эВ, усредненные по мультиплету. Необозначенные переходы очень слабые и их вклад в фотоэлектронные спектры пренебрежимо мал.

N	Конечное	МР	Начальное	1	2	3	4	5	6	7	8	9
				$4s^2 4p^6 \ ^1S$	$4s^2 4p^5 \ ^2P^o$	$4s^1 4p^6 \ ^2S$	$4s^2 4p^4 \ ^3P$	$4s^2 4p^4 \ ^1D$	$4s^2 4p^4 \ ^1S$	$4s^1 4p^5 \ ^3P^o$	$4s^1 4p^5 \ ^1P^o$	$4s^0 4p^6 \ ^1S$
1	$4s^2 4p^6 \ ^1S$	0		-	-	-	-	-	-	-	-	-
2	$4s^2 4p^5 \ ^2P^o$	2		A, 14.2	-	-	-	-	-	-	-	-
3	$4s^1 4p^6 \ ^2S$	0		D, 27.5	-	-	-	-	-	-	-	-
4	$4s^2 4p^4 \ ^3P$	2		-	B, 24.4	-	-	-	-	-	-	-
5	$4s^2 4p^4 \ ^1D$	4		-	C, 26.0	-	-	-	-	-	-	-
6	$4s^2 4p^4 \ ^1S$	0		-	E, 28.2	-	-	-	-	-	-	-
7	$4s^1 4p^5 \ ^3P^o$	2		-	H, 38.7	C, 25.4	-	-	-	-	-	-
8	$4s^1 4p^5 \ ^1P^o$	2		-	J, 41.7	E, 28.4	-	-	-	-	-	-
9	$4s^0 4p^6 \ ^1S$	0		-	-	K, 42.1	-	-	-	-	-	-
10	$4s^2 4p^3 \ ^4S^o$	0		-	-	-	F, 35.6	-	-	-	-	-
11	$4s^2 4p^3 \ ^2D^o$	4		-	-	-	G, 37.8	F, 36.3	34.0	-	-	-
12	$4s^2 4p^3 \ ^2P^o$	2		-	-	-	I, 39.6	G, 38.1	F, 35.8	-	-	-
13	$4s^1 4p^4 \ ^4P$	2		-	-	-	50.6	-	-	F, 36.2	-	-
14	$4s^1 4p^4 \ ^2D$	4		-	-	-	53.7	52.2	49.9	I, 39.4	F, 36.4	-
15	$4s^1 4p^4 \ ^2S$	0		-	-	-	57.1	55.6	53.3	K, 42.8	I, 39.8	-
16	$4s^1 4p^4 \ ^2P^{**}$	2		-	-	-	56.0	54.4	52.1	J, 41.6	H, 38.6	-
17	$4s^0 4p^5 \ ^2P^{o*}$	2		-	-	-	-	-	-	55.4	52.4	H, 38.7

*: энергия этого состояния взята из [55]

** : в базе данных NIST подуровни, относящиеся к этому состоянию, идентифицированы как $4s4p^4 \ ^2P_{1/2}$ (20.6), $4s4p^4 \ ^2P_{3/2}$ (25.46), $4s^2 4p^2 \ ^3P \ 4d_{3/2}$ (20.26) и $4s^2 4p^2 \ ^3P \ 4d_{1/2}$ (25.38). Наши расчеты показали, что состояние с энергией 20.26 эВ должно быть интерпретировано как $4s4p^4 \ ^2P_{3/2}$.

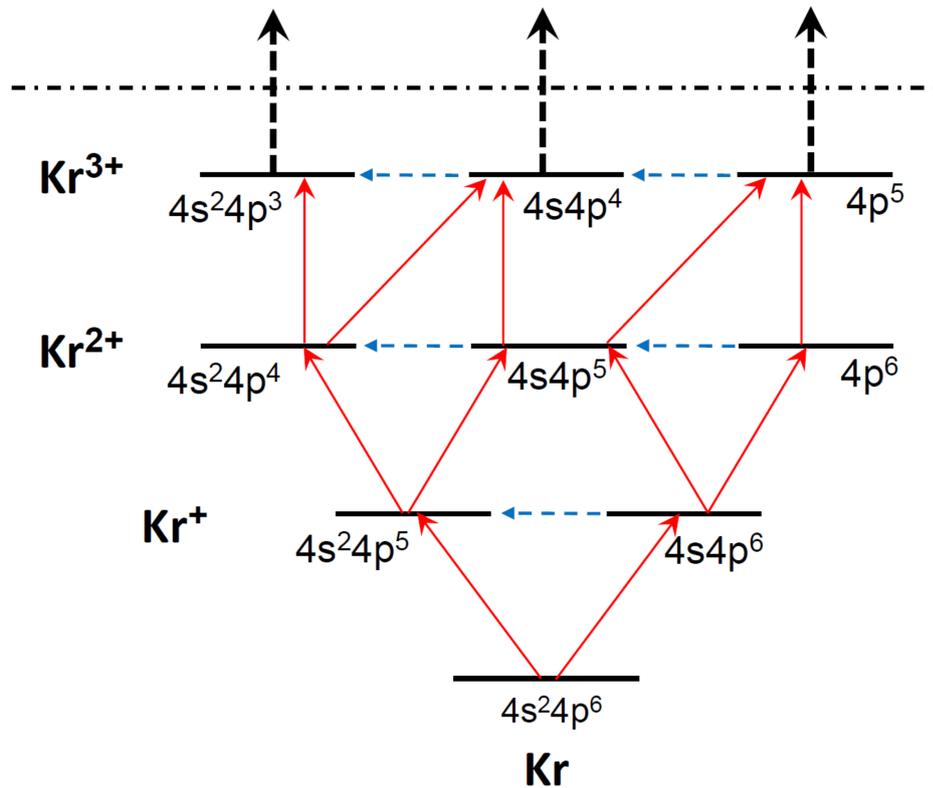
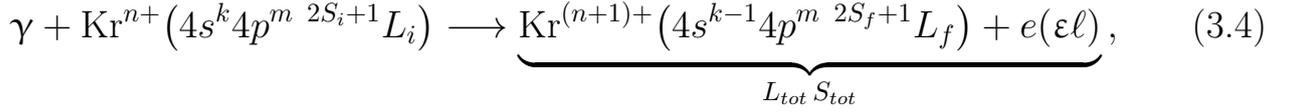


Рисунок 3.1 — Схема переходов при последовательной многофотонной ионизации криптона. Сплошные красные стрелки — фотоионизация, пунктирные синие стрелки — радиационные переходы. Показаны только конфигурации без мультиплетного расщепления. Горизонтальная штрихпунктирная линия показывает предел последовательной трехфотонной тройной ионизации (детали см. в тексте).

с полным учётом неортогональности электронных орбиталей до и после ионизации. Для всех ступеней от Kr до Kr⁺ базисные волновые функции каждого из 9 начальных состояний, указанных в Таблице 6, получены в независимых расчётах методом Хартри-Фока в приближении LS-связи и вариацией $4s$ и $4p$ орбиталей, в то время как Ar-подобный кор $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10}$, полученный из самосогласованного расчёта основного состояния атома криптона, остаётся «замороженным». Волновые функции конечных ионных состояний (под номерами 2–17 в Таблице 6) получены аналогичным образом. На каждой ступени ионизации соответствующий набор возможных конечных ионных состояний включался в R-матричное разложение, обеспечивая полный орбитальный момент L_{tot} и спин S_{tot} системы «ион+электрон», удовлетворяющие дипольным правилам отбора. Всего 19 отдельных расчётов методом R-матрицы потребовалось для реакций типа:



где $n = 0, 1, 2$ и $\varepsilon\ell$ – орбитальный момент фотоэлектрона с энергией ε . Каждая из реакций (3.4) описывает несколько каналов ионизации с одним из 9 фиксированных начальных состояний в соответствии с Таблицей 6 и фиксированными значениями L_{tot} и S_{tot} , но всеми возможными из 17 конечных состояний $\text{Kr}^{(n+1)+}$ и орбитальными моментами электрона ℓ . Сечение ионизации в определённое конечное ионное состояние получается суммированием по всем соответствующим каналам с разными наборами ℓ , L_{tot} , S_{tot} . Результаты моделирования сечения ионизации $4p$ и $4s$ оболочек атома криптона в рамках описанной модели в сравнении с известными экспериментальными данными и теоретическими расчётами других авторов представлены на рисунке 3.2.

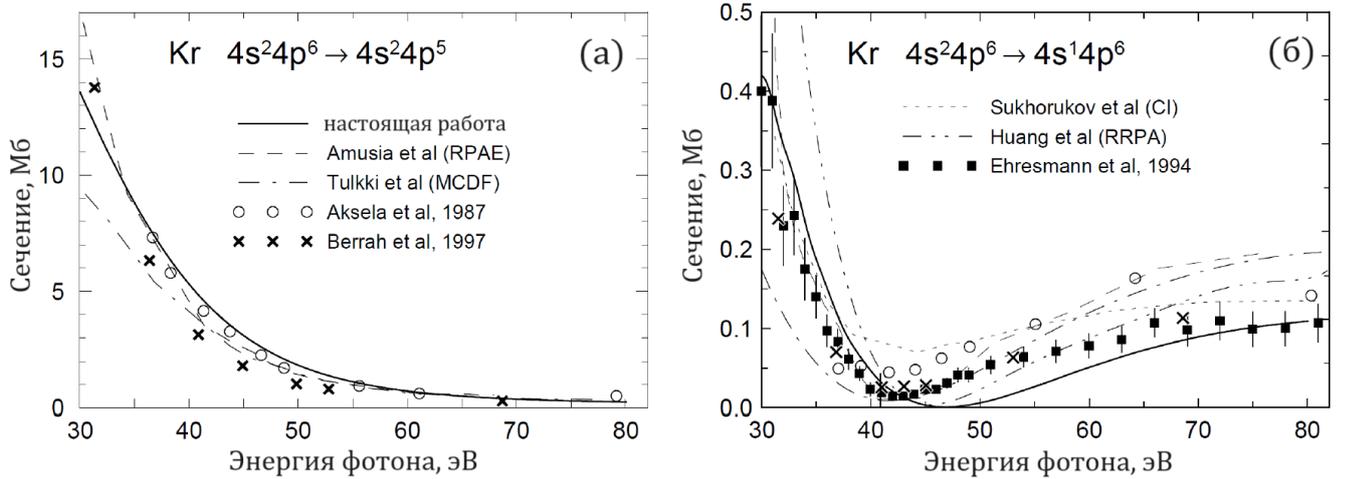


Рисунок 3.2 — Сечения ионизации $4p$ (а) и $4s$ (б) оболочек нейтрального криптона. Сплошные линии — результаты моделирования в рамках настоящей работы. Другие кривые: метод Random Phase Approximation with Exchange (RPAE) из [65] (пунктирная кривая), многоугольный метод Дирака-Фока (MCDF) из [66] (штрих-пунктирная кривая), приближение Configuration Interaction (CI) из [67] (кривая с коротким пунктиром), релятивистский метод Random Phase Approximation (RRPA) из [68] (штриховая кривая с двойным пунктиром). Экспериментальные данные из [69] (квадраты), [70] (крестики), и [71] (кружки).

Дискретные уровни могут влиять на процесс посредством двухфотонной резонансной однократной ионизации [72; 73]. Энергии фотонов выше 50 эВ превышают пороги ионизации $4s$ и $4p$ оболочек в Kr и Kr^+ , поэтому двухфотонная

резонансная ионизация через их дискретные состояния невозможна. Однако, при энергиях около 50 эВ канал однофотонной ионизации $4s$ -электрона из Kr^{2+} закрывается (см. Таблицу 6, линии 13–17). Поэтому в последнем случае может иметь место двухфотонная резонансная ионизация. Тем не менее, мы пренебрегаем этим процессом, так как он может протекать для Kr^{2+} при энергиях фотонов около 50 эВ только через высокие ридберговские состояния с малой вероятностью возбуждения и ионизации. При энергиях фотонов выше ~ 58 эВ все $4s$ -каналы ионизации для Kr^{2+} открываются, а два фотонно-резонансных канала ионизации исчезают.

Мы предполагаем временное гауссово распределение плотности потока падающих фотонов (количество фотонов на единицу площади за единицу времени):

$$j(t) = j_0 \exp(-t^2/t_p^2), \quad (3.5)$$

где t_p связан с шириной на половине высоты (FWHM) импульса как $\text{FWHM} = 2\sqrt{\ln 2} t_p$. Поток фотонов связан с флюенсом F , т.е. с полным числом фотонов на 1 \AA^2 за весь импульс, как

$$j_0 = \frac{2\sqrt{\ln 2} F}{\sqrt{\pi} \text{FWHM}} = 0.0063634 \frac{F [\text{фотонов}/\text{\AA}^2]}{\text{FWHM} [\text{фс}]}. \quad (3.6)$$

Уравнение (3.6) получается при рассмотрении интеграла от (3.5) по времени и переходе из атомных единиц в более удобные.

Для фиксированного флюенса уравнения (3.3) инвариантны относительно изменения шкалы времени, $t \rightarrow at$, где a – некоторая константа. Эта особенность масштабирования нарушается, когда в правую часть уравнений (3.3) добавляются дополнительные члены, не пропорциональные $j(t)$, такие как флуоресценция и оже-распады. Таким образом, расчеты для фиксированного флюенса могут быть выполнены для произвольной длительности импульса, а затем масштабированы необходимым образом. Рассматриваемый в настоящей работе случай в этом отношении существенно отличается от предыдущих расчётов, в которых приходилось учитывать конкурирующий оже-распад и рассчитывать длительность каждого импульса отдельно. В данной работе длительность импульса зафиксирована равной $t_p = 18$ фс ($\text{FWHM} = 30$ фс), что сравнимо с типичной длительностью импульса, полученной на ЛСЭ с заправкой FERMI [74; 75].

Чтобы смоделировать спектр фотоэлектронов, генерируемых импульсом, мы вычисляем вероятность $P_{ij}(F)$ (зависящую от флюенса F) того, что ион

(атом) в состоянии i ионизируется в ион в состоянии j в течение всего импульса и строим функцию:

$$f_F(\varepsilon) = \sum_{ij} P_{ij}(F) \exp[-(\varepsilon + I_{ij} - \omega)^2/\Gamma^2], \quad (3.7)$$

где ε – кинетическая энергия фотоэлектрона при энергии фотона ω , I_{ij} – порог ионизации состояния i в состояние j (энергия связи) и Γ представляет разрешение электронного детектора. Мы полагаем $\Gamma = 0.42$ эВ (соответствующее FWHM = 0.7 эВ), чтобы оставить тонкую структуру уровней неразрешенной, как уже было разъяснено выше.

Основные результаты представлены на рисунках 3.3 и 3.4 для заселённости различных ионных состояний и выходов ионов различной кратности, соответственно, а также на рисунке 3.5 для спектров фотоэлектронов.

На рисунке 3.3 представлены результаты, полученные при энергиях фотонов 50 эВ (левый столбец) и 80 эВ (правый столбец) и флюенсах $F = 100$ фотонов/Å² (сплошные линии) и $F = 400$ фотонов/Å² (штрих-пунктирные линии). Произведено суммирование по различным термам в пределах одной конфигурации.

Заселённость ионных состояний Kr^+ , Kr^{2+} и Kr^{3+} представлена как функция времени в первой, второй и третьей строках, соответственно. Различные цвета соответствуют конфигурациям без 4s-дырки (красный), с одной 4s-дыркой (синий) и двойной 4s-дыркой (зелёный). При значении $t_p = 18$ фс вышеуказанные флюенсы соответствуют интенсивностям между 10^{15} и 10^{16} Вт/см². Как объяснялось выше, кривые на рисунке 3.3 остаются неизменными для фиксированных значений F после соответствующего масштабирования длительности импульса и временной шкалы. В частности, конечные заселённости уровней в конце импульса инвариантны к изменению длительности импульса (при фиксированном флюенсе).

При энергии фотона 50 эВ преобладает ионизация валентной 4p-оболочки; конфигурации $\text{Kr}^{n+} 4s^2 4p^{-n}$ (красные кривые на рисунках 3.3а,в,д) быстро заселяются, достигая максимума заселённости в несколько разные моменты времени, в зависимости от ионного заряда и флюенса. Как и ожидалось, максимумы заселённости достигаются в более поздние моменты времени при увеличении зарядности ионов и уменьшении флюенса импульса. В конце импульса заселённости становятся постоянными, поскольку оже-распад

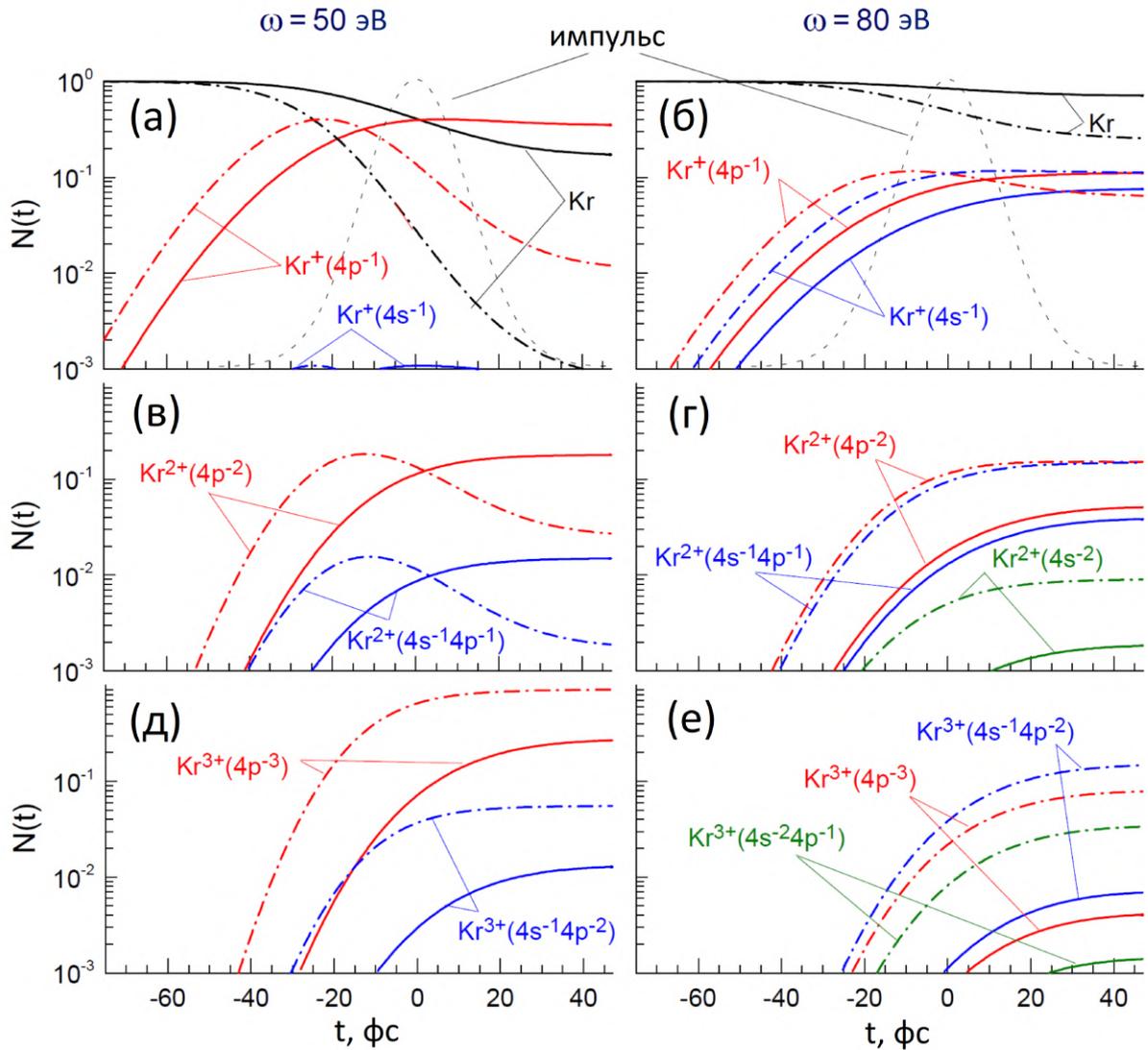


Рисунок 3.3 — Заселённости различных зарядных состояний ионов и электронных конфигураций для двух флюенсов: $F = 100 \text{ ph}/\text{Å}^2$ (сплошные линии) и $F = 400 \text{ ph}/\text{Å}^2$ (штрих-пунктирные линии) при энергиях фотона 50 эВ (а,в,д) и 80 эВ (б,г,е). Черные линии — ионизация нейтрального Кг; красные линии — ионизация в конфигурацию $4s^2 4p^{-n}$, где n - зарядность иона; синие линии — ионизация в конфигурацию $4s^{-1} 4p^{-n+1}$, зеленые линии — ионизация в конфигурацию $4s^{-2} 4p^{-n+2}$. Огибающая импульса (серая пунктирная линия) указана на верхних панелях.

дырок энергетически запрещён, а флуоресценция происходит в гораздо более длительном временном масштабе. Сумма всех значений, представленных на рисунках 3.3а,в,д, также как и на рисунках 3.3б,г,е и соответствующих одинаковым условиям (длительность, флюенс, энергия фотонов), равны единице.

При флюенсе $F = 400 \text{ фотонов}/\text{Å}^2$ большинство атомов криптона, $\sim 90.5\%$, находятся в конце действия импульса в трёхзарядном ионном состо-

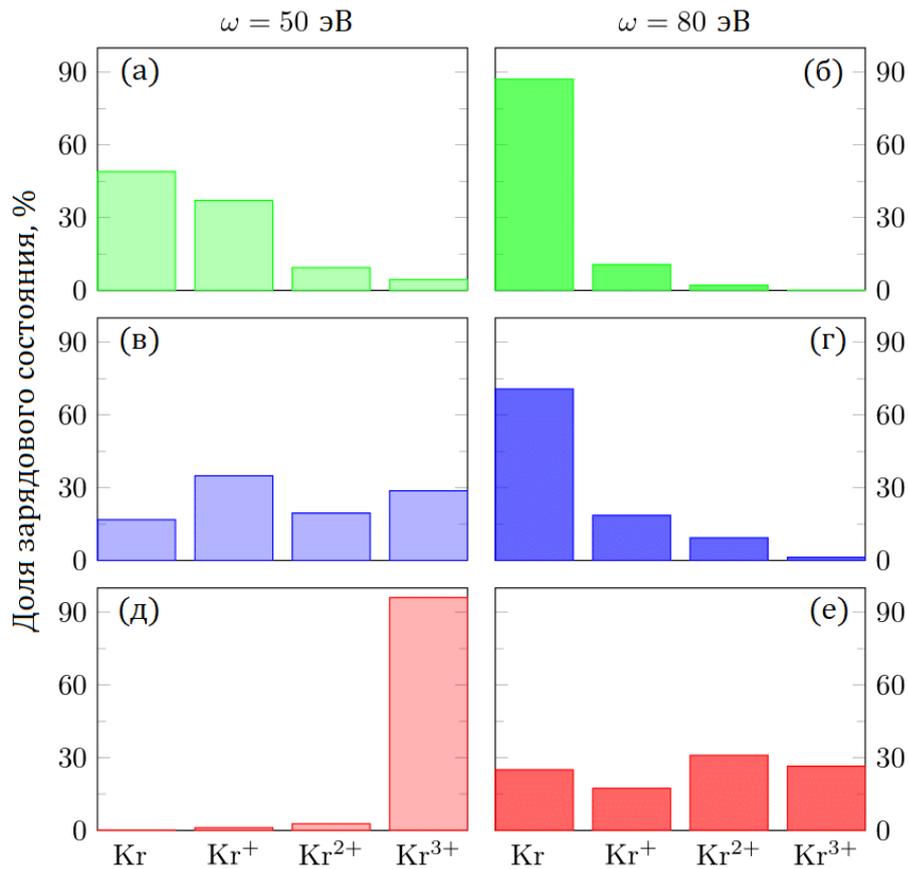


Рисунок 3.4 — Выходы зарядовых состояний ионов для трех флюенсов: (а,б) $F = 40$ фотонов/Å², (в,г) $F = 100$ фотонов/Å², и (д,е) $F = 400$ фотонов/Å² при энергиях фотона 50 эВ (а,в,д) и 80 эВ (б,г,е).

янии в его основной конфигурации $\text{Kr}^{3+} 4s^2 4p^3$ (рисунок 3.3д). Конфигурации ионов с одной $4s$ -дыркой заселены на уровне $\sim 5.5\%$, а суммарная заселённость состояний ионов Kr^{2+} и Kr^{3+} с двойной $4s$ -дыркой незначительна. Этот результат объясняется очень малым сечением ионизации $4s$ -оболочки в области куперовского минимума около 45 эВ. Концентрация нейтральных атомов в конце импульса также незначительна (рисунок 3.3а). Количество одно- и двухзарядных ионов сначала увеличивается со временем, но затем падает (рисунок 3.3а,в), так как флюенс достаточно велик для их дальнейшей ионизации до Kr^{3+} внутри импульса.

При меньшем флюенсе $F = 100$ фотонов/Å² уже 17% атомов остаются нейтральными (рисунок 3.3а), а ионы распределяются между одно-, двух- и трёхкратно заряженными ионами с соответствующими концентрациями 35%, 20% и 29% (рисунок 3.3а,в,д), в которых преобладают ионы без $4s$ -дырок. При таком более низком флюенсе заселённость состояний плавно увеличивается со временем, не показывая ярко выраженных максимумов.

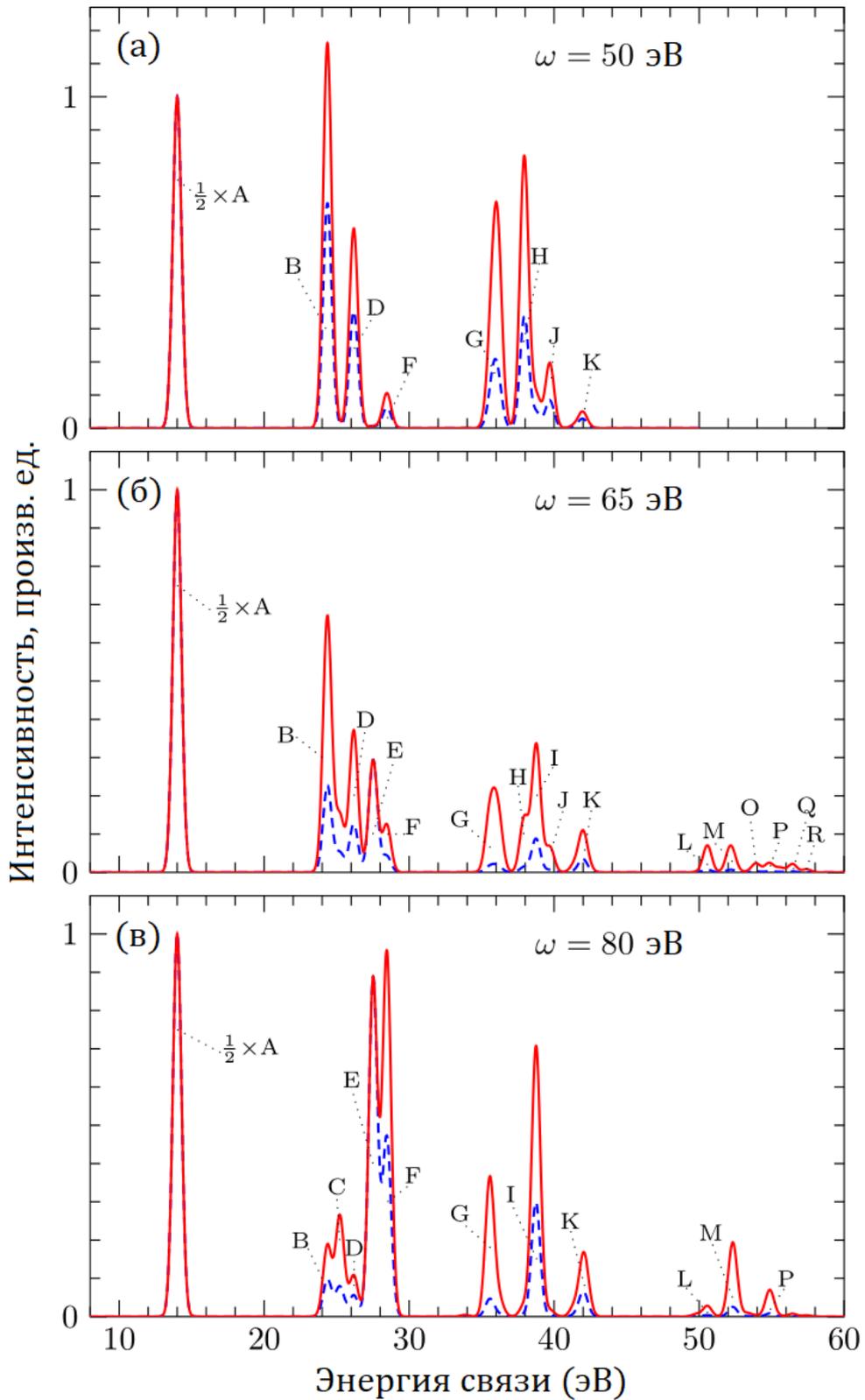


Рисунок 3.5 — Фотоэлектронный спектр при различной энергии фотонов: (а) $\omega = 50$ эВ, (б) $\omega = 65$ эВ и (в) $\omega = 80$ эВ. Сплошные линии: $F = 400$ фотонов/Å²; пунктирные линии: $F = 100$ фотонов/Å². Спектры нормированы таким образом, что $1/2$ основной линии A равняется единице. Спектральные особенности обозначены заглавными буквами в соответствии с Таблицей 6.

При энергии фотона 80 эВ конечная концентрация нейтральных атомов намного выше (см. рисунки 3.3а,б), чем при энергии фотона 50 эВ, поскольку сечение ионизации $4p$ -оболочки быстро уменьшается с энергией фотона в интервале от 50 эВ до 80 эВ. В то же время образование ионов с $4s$ -вакансией происходит значительно эффективнее, так как в этом интервале энергий увеличивается сечение ионизации $4s$, которое находится чуть выше соответствующего куперовского минимума. При $F = 400$ фотонов/ \AA^2 количество ионов Kr после импульса в каждом зарядовом состоянии с $4s$ -дыркой превышает количество ионов только с $4p$ -дырками. При этом количество ионов Kr с двойной $4s$ -дыркой достигает 4.5% от всех атомов мишени.

На рисунке 3.4 представлен общий выход ионов при значениях флюенса $F = 40$ фотонов/ \AA^2 , $F = 100$ фотонов/ \AA^2 и $F = 400$ фотонов/ \AA^2 и энергии фотонов $\omega = 50$ эВ и $\omega = 80$ эВ. Заселённость различных ионных состояний, как видно, сильно зависит от энергии фотона и флюенса. На рисунках 3.4а,б,г показана типичная ситуация многократной ионизации в режиме, далёком от насыщения, когда ионы с большим зарядом имеют меньший выход. Хотя ионизация Kr^{3+} энергетически возможна для фотонов с энергией 80 эВ, рисунки 3.4б,г показывают, что при флюенсах $F = 40$ фотонов/ \AA^2 и $F = 100$ фотонов/ \AA^2 вклад высших зарядовых состояний пренебрежимо мал. Противоположное поведение показано на рисунке 3.4д, где почти все ионы находятся в максимально допустимом заряженном состоянии, поскольку дальнейшая стадия ионизации энергетически запрещена при энергии фотона 50 эВ. В этом случае интенсивность излучения и сечение $4p$ -ионизации достаточно велики, чтобы за время импульса перевести в непрерывный спектр три $4p$ -электрона. Более равномерное распределение на рисунках 3.4в,е показывает промежуточный режим, вызванный взаимодействием между энергетической зависимостью сечений ионизации и флюенса. Следует обратить внимание, что в последнем столбце на рисунке 3.4е фактически представлен суммарный выход ($\sim 25\%$) ионов с зарядом $3+$ и выше. Хотя в рамках настоящей работы рассмотрение ограничено до Kr^{3+} , представленные ниже фотоэлектронные спектры не подвержены влиянию этого факта в рассматриваемом интервале энергий электронов.

Фотоэлектронный спектр содержит гораздо больше информации о путях последовательной ионизации, чем выход ионов, поскольку даёт информацию об относительной заселённости промежуточных состояний процесса. Эта ин-

формация может стать более подробной за счет улучшения энергетического разрешения детектора электронов и уменьшения ширины фотонного пучка.

Смоделированные фотоэлектронные спектры для трёх энергий фотонов: 50 эВ, 65 эВ и 80 эВ показаны на рисунках 3.5а,б,в соответственно.

Модификации спектров рассмотрены в широком диапазоне флюенсов фотонов. На рисунках 3.5а,б,в в качестве примеров показаны спектры для двух флюенсов: $F = 100$ фотонов/Å² и $F = 400$ фотонов/Å². Как следует из Таблицы 6, линии А и Е происходят от однократной ионизации Кг и образуются при поглощении одного фотона. Линии В, С, D и F относятся к однофотонной ионизации Кг⁺ и, следовательно, к последовательной двухфотонной двойной ионизации Кг. Линии G, H, J, L—R образуются при последовательной трехфотонной тройной ионизации Кг. Линии I и K представляют собой перекрывание между несколькими линиями последовательной двух- и трехфотонной ионизации. На рисунках 3.5а,б,в линии собраны в определённые группы: три группы для энергии фотонов 50 эВ и четыре группы для энергий фотонов 65 эВ и 80 эВ. Три группы при $\omega = 50$ эВ соответствуют линии от 4*p*-оболочки при ионизации нейтрального Кг (энергия электронов 36 эВ), линии от ионизации преимущественно состояния Кг⁺ 4*s*²4*p*⁵ (энергии электронов 21–26 эВ) и от ионизации преимущественно состояния Кг²⁺ 4*s*²4*p*⁴ (энергии электронов 8–14 эВ). Четвертая группа линий появляется при энергиях фотонов 65 эВ и 80 эВ (рисунок 3.5б,в), при ионизации 4*s*-электрона из Кг²⁺ 4*s*²4*p*⁴ и Кг²⁺ 4*s*¹4*p*⁵. Отметим, что некоторые линии на разных панелях рисунка 3.5 не обозначены из-за незначительного вклада в спектры.

Сравнение рисунков 3.5а,б показывает, что интенсивность фотоэлектронных линий падает с увеличением заряда ионов при энергии фотона 65 эВ быстрее, чем при 50 эВ при фиксированном флюенсе. Это связано с уменьшением сечения ионизации 4*p*-оболочки при увеличении энергии фотона в этом диапазоне. Для более высоких энергий фотонов возрастает роль многократной ионизации за счет увеличения сечения ионизации 4*s*-оболочки после соответствующего куперовского минимума. Изменение относительного вклада 4*s*- и 4*p*-каналов ионизации приводит к существенным модификациям фотоэлектронного спектра. Например, линии Е и I с большим вкладом от 4*s*-ионизации не наблюдаются при $\omega = 50$ эВ, но доминируют в своей группе при $\omega = 80$ эВ. Это наблюдение противоположно поведению неона, где ионизация из субвалентной

2s-оболочки заметно модифицирует фотоэлектронный спектр при всех энергиях фотонов в режиме (ii) [43; 48].

3.3 Кратная ионизация 4s и 4p оболочек атома криптона с учетом поляризации падающего излучения и ионных состояний

Целью данной подсекции является формулировка эквивалента скоростных уравнений, учитывающих поляризацию промежуточных состояний, в терминах статистических тензоров для линейно и циркулярно поляризованного излучения в дипольном приближении. В этих условиях статистический тензор фотонов $\rho_{k_\gamma q_\gamma} \neq 0$ при $q_\gamma = 0$ и $k_\gamma \leq 2$. При отсутствии учёта электронно-ионной корреляции существовать будут только статистические тензоры электрона нулевого ранга $\rho_{k_e=0, q_e=0}$. Поэтому все ненулевые статистические тензоры ионных состояний имеют проекцию $q = 0$.

Точно установлено [76; 77], что если состояние i n -заряженного иона A^{n+} с полным угловым моментом J_i поглощает (дипольный) фотон энергии ω и ионизирует в состояние f иона $A^{(n+1)+}$ с полным импульсом J_f , статистическими тензорами начального $\rho_{k_i 0}(J_i)$ и конечного $\rho_{k_f 0}(J_f)$ состояния связаны уравнением:

$$\rho_{k_f 0}(J_f) = \sum_{k_\gamma} \rho_{k_i 0}(J_i) S[k_i, k_\gamma, k_f], \quad (3.8)$$

где параметр перехода $S[k_i, k_\gamma, k_f]$ представим через приведенные амплитуды фотоионизации как

$$S[k_i, k_\gamma, k_f] = 4\pi^2 \alpha \omega \rho_{k_\gamma 0} B[k_i, k_\gamma, k_f]; \quad (3.9)$$

$$B[k_i, k_\gamma, k_f] = \hat{k}_i \hat{k}_\gamma (k_i 0, k_\gamma 0 | k_f 0) \frac{\hat{J}_f}{\hat{J}_i} (-1)^{J_f + k_f} \sum_{j J J'} \hat{J} \hat{J}' (-1)^{J' + j} \left\{ \begin{matrix} J_f & J_f & k_f \\ J & J' & j \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} J_i & 1 & J \\ J_i & 1 & J \\ k_i & k_\gamma & k_f \end{matrix} \right\} \langle (J_f j) J || \hat{D} || J_i \rangle \langle (J_f j) J' || \hat{D} || J_i \rangle^*. \quad (3.10)$$

Здесь α – постоянная тонкой структуры, $\hat{a} = \sqrt{2a+1}$, \hat{D} – оператор электрического дипольного момента, и используются стандартные обозначения для коэффициентов Клебша-Гордана, $6j$ - и $9j$ -символов. Далее мы будем использовать необщепринятую нормировку статистических тензоров: если состояние J_a полностью заселено, то $\rho_{00}(J_a) = 1$ (вместо принятого $\rho_{00}(J_a) = 1/\hat{J}_a$), что позволяет рассматривать статистические тензоры нулевого ранга как заселенность в процентах (суммированную по заселенностям всех состояний $\sum_a \rho_{00}(J_a) = 1$). Параметр $S[0,0,0]$ представляет собой сечение ионизации неполяризованного состояния с J_i в ион с J_f .

Очевидный способ получить зависящую от времени форму уравнения (3.8) состоит в том, чтобы начать с обычных скоростных уравнений для заселённости уровней:

$$\frac{dN_{aM_a}(t)}{dt} = j(t) \sum_{b \neq a, M_b}^L [\sigma_{bM_b \rightarrow aM_a} N_{bM_b}(t) - \sigma_{aM_a \rightarrow bM_b} N_{aM_a}(t)], \quad (3.11)$$

где $N_{aM_a}(t)$ – заселенность подуровня a с магнитным квантовым числом M_a , $j(t)$ – зависящая от времени интенсивность падающего излучения (огибающая), L – число учитываемых состояний, $\sigma_{aM_a \rightarrow bM_b}$ – сечение фотоионизации от подуровня aM_a иона A^{n+} в подуровень bM_b иона $A^{(n+1)+}$, которое связано с параметром перехода (3.9) как:

$$\sigma_{iM_i \rightarrow fM_f} = \frac{\hat{J}_i}{\hat{J}_f} \sum_{k_i k_\gamma k_f} (-1)^{J_i - M_i + J_f - M_f} (J_i M_i, J_i - M_i | k_i 0) (J_f M_f, J_f - M_f | k_f 0) S[k_i, k_\gamma, k_f]. \quad (3.12)$$

Полное сечение ионизации неполяризованного состояния неполяризованным излучением представляет собой усредненную сумму сечений по всем магнитным подуровням:

$$\sigma = \frac{\sum_{M_i M_f} \sigma_{iM_i \rightarrow fM_f}}{2J_i + 1} \equiv S[0,0,0]. \quad (3.13)$$

Статистический тензор, соответствующий состоянию a , строится по его заселенности $N_{aM_a}(t)$ непосредственно по определению:

$$\rho_{k_a 0}(J_a) = \hat{J}_a \sum_{M_a} (-1)^{J_a - M_a} (J_a M_a, J_a - M_a | k_a 0) N_{aM_a}; \quad (3.14)$$

$$N_{aM_a} = \frac{1}{\hat{J}_a} \sum_{k_a} (-1)^{J_a - M_a} (J_a M_a, J_a - M_a | k_a 0) \rho_{k_a 0}(J_a). \quad (3.15)$$

Собрав все вышеизложенное, мы можем записать аналог скоростных уравнений (3.11) в терминах статистических тензоров:

$$\frac{d\rho_{k_a 0}(J_a)}{dt} = \frac{d\rho_{k_a 0}(J_a)}{dt} \Big|_{in} - \frac{d\rho_{k_a 0}(J_a)}{dt} \Big|_{out}, \quad (3.16)$$

где член, описывающий накачку заселенности (начальное состояние $b = i$, конечное – $a = f$), достаточно прост:

$$\begin{aligned} \frac{d\rho_{k_a 0}(J_a)}{dt} \Big|_{in} &= j(t) \hat{J}_a \sum_{M_a b M_b} (-1)^{J_a - M_a} (J_a M_a, J_a - M_a | k_a 0) \sigma_{bM_b \rightarrow aM_a} N_{bM_b} \\ &= j(t) \sum_{\substack{M_a b M_b \\ k'_a k_\gamma k_b k'_b}} (J_a M_a, J_a - M_a | k_a 0) (J_a M_a, J_a - M_a | k'_a 0) (J_b M_b, J_b - M_b | k_b 0) \\ &\quad (J_b M_b, J_b - M_b | k'_b 0) S[k_b, k_\gamma, k'_a] \rho_{k'_b 0}(J_b) = j(t) \sum_{k_\gamma b k_b} S[k_b, k_\gamma, k_a] \rho_{k_b 0}(J_b). \end{aligned} \quad (3.17)$$

Член же, описывающий уменьшение заселенности ($a = i$ – начальное, $b = f$ – конечное), гораздо сложнее:

$$\begin{aligned} \frac{d\rho_{k_a 0}(J_a)}{dt} \Big|_{out} &= j(t) \hat{J}_a \sum_{M_a b M_b} (-1)^{J_a - M_a} (J_a M_a, J_a - M_a | k_a 0) \sigma_{aM_a \rightarrow bM_b} N_{aM_a} = \\ &= j(t) \frac{\hat{J}_a}{\hat{J}_b} \sum_{\substack{M_a b M_b \\ k'_a k''_a k_\gamma k_b}} (-1)^{J_a - M_a} (J_a M_a, J_a - M_a | k_a 0) \times \\ &\times (J_a M_a, J_a - M_a | k'_a 0) (J_a M_a, J_a - M_a | k''_a 0) \times \\ &\times (-1)^{J_b - M_b} (J_b M_b, J_b - M_b | k_b 0) S[k'_a, k_\gamma, k_b] \rho_{k''_a 0}(J_a) = \\ &= j(t) \hat{J}_a \sum_{k'_a k''_a k_\gamma} (-1)^{k''_a} \hat{k}'_a (k_a 0, k'_a 0 | k''_a 0) \left\{ \begin{matrix} k_a & k'_a & k''_a \\ J_a & J_a & J_a \end{matrix} \right\} S[k'_a, k_\gamma, 0] \rho_{k''_a 0}(J_a). \end{aligned} \quad (3.18)$$

Особенность этого уравнения состоит в том, что если в скоростных уравнениях для заселенности уменьшение заселенности всегда пропорционально ей, то в уравнениях скорости для статистических тензоров уменьшение тензора зависит от других тензоров состояния. Если в уравнениях (3.16)–(3.18) положить

члены с $k_\gamma = 0$ равными нулю только в тех местах, что соответствуют *неполяризованному* излучению, то автоматически пропадут все члены с $k_s \neq 0$, и наоборот. Это означает, что неполяризованное излучение и пренебрежение поляризацией ионов эквивалентно.

Имея уравнения (3.16)–(3.18), можно решить систему для статистических тензоров, которая полностью аналогична обычным скоростным уравнениям, за исключением специфического вида коэффициентов. Преимущество этого подхода заключается в том, что при большом количестве состояний размер системы (3.16) увеличивается медленнее, чем размер системы (3.11), где непосредственно учитываются магнитные квантовые числа. В рассматриваемом нами случае $L = 17$, количество магнитных подуровней $-\sum_a(2J_a + 1) = 45$, а количество статистических тензоров равно 31.

Зависящие от времени выстроенность и ориентация иона представляют собой отношение соответствующих статистических тензоров:

$$A_2(J_f) = \frac{\rho_{20}(J_f)}{\rho_{00}(J_f)}, \quad A_1(J_f) = \frac{\rho_{10}(J_f)}{\rho_{00}(J_f)}. \quad (3.19)$$

Для дальнейшего обсуждения введем условно *стационарную* выстроенность состояния f :

$$A_f = \frac{-\sqrt{2}B[0,2,2] + \mathcal{A}_i(B[2,0,2] - \sqrt{2}B[2,2,2])}{B[0,0,0] - \sqrt{2}B[2,2,0]}, \quad (3.20)$$

полученную в некоторой ветке процесса $i \rightarrow f$ без учета всех остальных каналов, а также без учета истощения/насыщения рассматриваемого состояния.

Выстроенность имеет максимальное и минимальное значения, непосредственно следующие из определения статистического тензора:

$$A_2(J) = \frac{\sum_M (-1)^{J_M} (JM, J-M | 20) N_{JM}}{\sum_M (-1)^{J_M} (JM, J-M | 00) N_{JM}}, \quad (3.21)$$

что приводит к:

$$A_2(P) = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{N_{11} + N_{1-1} - 2N_{10}}{N_{11} + N_{1-1} + N_{10}}; \quad (3.22)$$

$$A_2(D) = \sqrt{\frac{10}{7}} \frac{N_{22} + N_{2-2} - (N_{21} + N_{2-1})/2 - N_{20}}{N_{22} + N_{2-2} + N_{21} + N_{2-1} + N_{10}}. \quad (3.23)$$

Для состояний с P -термом максимальное и минимальное значение выстроенности равно $1/\sqrt{2}$ и $-\sqrt{2}$, соответственно (см. уравнение (3.22)); для D -термов

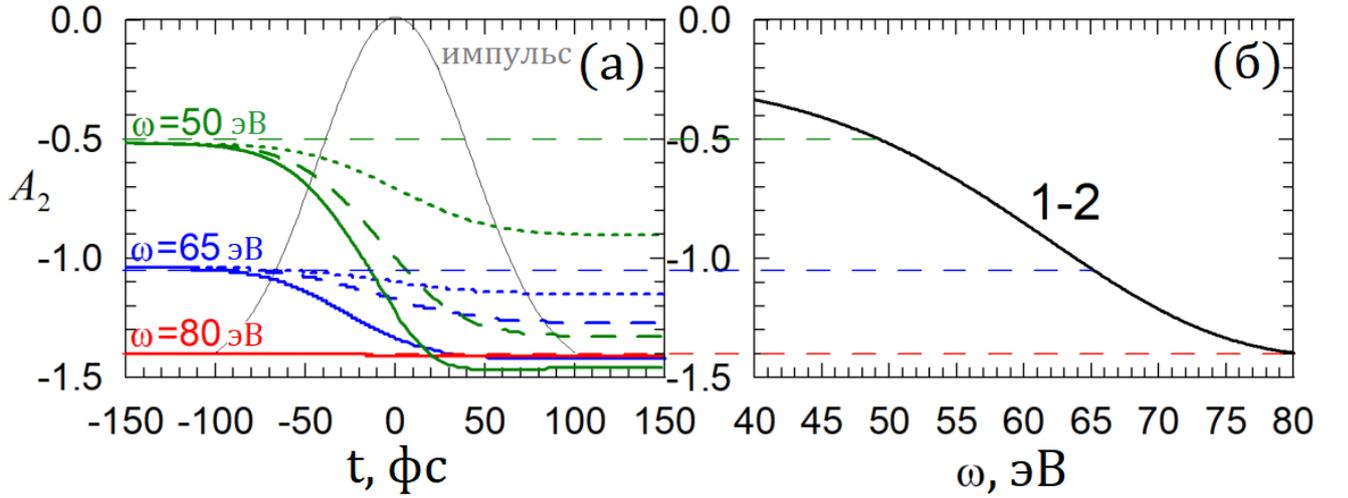


Рисунок 3.6 — (а) Выстроенность иона $\text{Kr}^+ 4s^2 4p^5 2P$, рассчитанная как функция времени при $\omega = 50, 65$ и 80 эВ. Сплошная, штриховая и пунктирная линии соответствуют флюенсу $F = 3000, 1000$ и 400 фотонов/ \AA^2 соответственно. (б) Выстроенность того же иона в зависимости от энергии (с учетом разницы в определениях эти данные соответствуют [78]). Здесь «1-2» и далее в работе «a-b» обозначают переход между состояниями, обозначенными в соответствии с Таблицей 6.

это $\sqrt{10/7}$ и $-\sqrt{10/7}$ (см. уравнение (3.23)). Важно отметить, что тензоры четвертого ранга (и, если возможны, выше) не являются пренебрежимо малым «возмущением» для тензоров второго ранга. Пренебрежение четвертыми рангами может привести к нефизическим значениям выстроенности, что означает отрицательную заселённость некоторых магнитных подуровней.

Для дальнейшего моделирования положим плотность потока фотонов в виде (3.5)-(3.6). Типичная длительность импульса, полученная на ЛСЭ с затравкой FERMI [74; 75], составляет около 50–100 фс, поэтому положим в расчётах длительность импульса $t_p = 60$ фс (что соответствует $\text{FWHM} = 100$ фс).

Сечения фотоионизации $4s^k 4p^m 2S+1L$ -мультиплетов ионов Кг в различных зарядовых состояниях рассчитывались с помощью метода R-матрицы с B-сплайнами в рамках той же модели, что описана в 3.2.

Рисунок 3.6 иллюстрирует основную идею настоящего исследования: учесть динамическое изменение поляризации и его влияние на значение наблюдаемых величин. Он показывает выстроенность однократного иона $\text{Kr}^+ 4s^2 4p^5 2P$ как функцию времени (уравнение (3.19)) и его стационарную выстроенность (уравнение (3.20)). Выстроенность (рисунок 3.6б) как функция

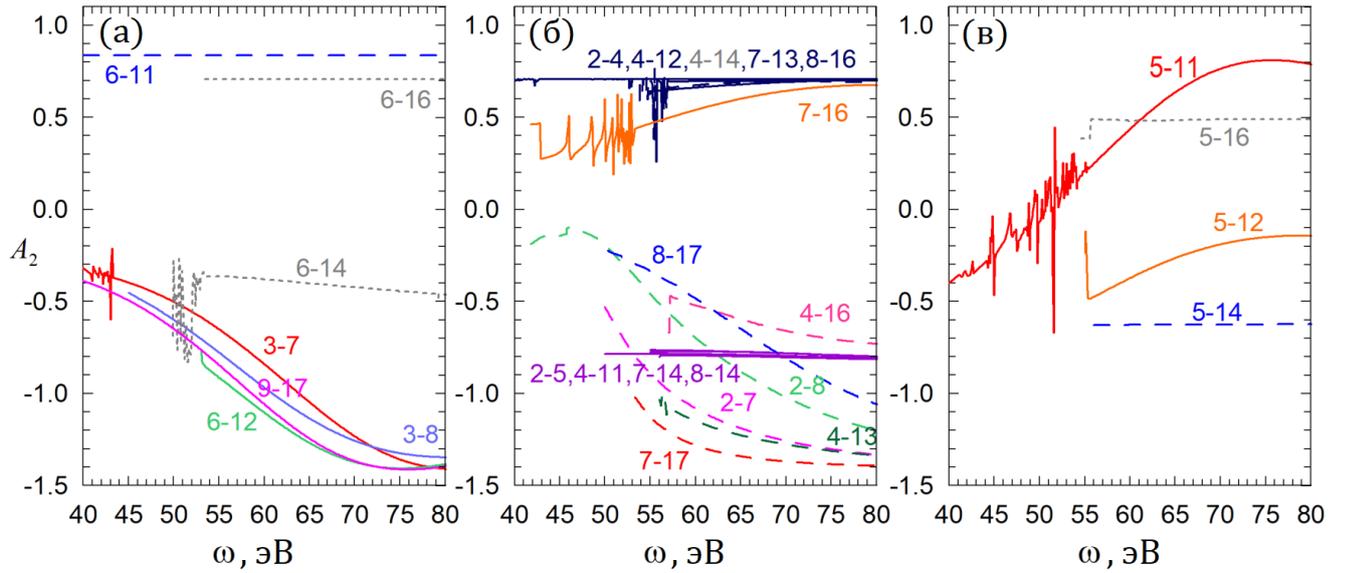


Рисунок 3.7 — Стационарная выстроенность как функция энергии для различных каналов ионизации: (а) из ионов с $4s^n 4p^m 2S_i+1 S$ термом, (б) из ионов с $4s^n 4p^m 2S_i+1 P$ термом, (в) из ионов с $4s^n 4p^m 2S_i+1 D$ термом.

энергии имеет широкий максимум абсолютного значения, обусловленный куперовским минимумом амплитуды ионизации $4p \rightarrow \epsilon d$. В куперовском минимуме выстроенность приближается к $-\sqrt{2}$, что является минимально возможным значением, допускаемым уравнением (3.22). Видно (рисунок 3.6а), что в начале импульса выстроенность равна известному значению при соответствующей энергии фотона: $-0,5$ ($\omega = 50$ эВ), -1 ($\omega = 65$ эВ) и $-1,41$ ($\omega = 80$ эВ). В то время как линейно поляризованный импульс ионизирует ион преимущественно с $|m| = 1$, выстроенность имеет тенденцию к усилению, что хорошо видно при $\omega = 50$ эВ и $\omega = 65$ эВ. Более того, изначально меньшая выстроенность при $\omega = 50$ эВ может стать сильнее, чем при $\omega = 65$ эВ, за счет динамических эффектов. При $\omega = 80$ эВ тенденция подавляется полным опустошением подуровней с $|m| = 1$.

На рисунке 3.7 показана стационарная выстроенность (уравнение (3.20)) других ионов в предположении, что они образованы из неполяризованного состояния $\mathcal{A}_i = 0$. Можно увидеть три типа особенностей: (i) ряд резких структур в низкоэнергетической части; (ii) широкие глубокие минимумы или высокие максимумы, расположенные около $\omega = 70 - 80$ эВ; (iii) отсутствие зависимости от энергии для некоторых каналов ионизации.

(i) Резкие структуры возникают благодаря ридберговским автоионизационным сериям и наблюдаются во всех спектрах, кроме тех, которые соответствуют максимально допустимому порогу ионизации, а именно каналы $1 - 3$, $2 - 8$, $3 - 9$, $\{4,5,6\} - 16$, $\{7,8,9\} - 17$. Резонансная структура с трудом поддается разрешению в современных экспериментах и поэтому не является предметом настоящего исследования. На рисунках большая часть резонансов искусственно удалена — оставлено лишь несколько исключительно с целью иллюстрации.

(ii) Минимумы и максимумы связаны с куперовским минимумом в $4p \rightarrow \epsilon d$ амплитудах ионизации. Отметим, что большинство из них довольно близко к допустимым пределам: $-\sqrt{2}$ и $1/\sqrt{2}$ для P -термов (уравнение (3.22)) и $\pm\sqrt{7/10}$ для D -термов (уравнение (3.23)).

(iii) Слабая зависимость от энергии объясняется доминированием того или иного канала. Для дальнейшего изучения вопроса конструктивно представить уравнение (3.10) в более простой форме через амплитуду одноэлектронного перехода $d_{l_i l}$ из l_i -оболочки в ϵl -континуум, т. е. без учета зависимости амплитуд от конкретного терма:

$$\bar{B}[k_i, k_\gamma, k_f] = \hat{k}_i \hat{k}_\gamma (k_i 0, k_\gamma 0 | k_f 0) \hat{L}_i \hat{L}_f (-1)^{k_\gamma} \sum_l \left\{ \begin{matrix} 1 & 1 & k_\gamma \\ l_i & l_i & l \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} l_i & L_i & L_f \\ l_i & L_i & L_f \\ k_\gamma & k_i & k_f \end{matrix} \right\} |d_{l_i l}|^2. \quad (3.24)$$

Мы будем обращаться к этому упрощению как к модели *без корреляций* — NS-модели.

Предположим, что ионизируемой оболочкой является $l_i = 4s$. В рамках NS-модели $L_i = L_f$ и поляризация начального состояния просто переходит в конечный ион: $\mathcal{A}_f = \mathcal{A}_i$. Это означает, что ненулевая выстроенность этих каналов (отмечено пунктирными линиями на рисунке 3.7) является результатом эффектов корреляции, происходящих от сильного смешивания термов. Более того, каналы $4 - 14$, $4 - 15$, $5 - 15$, $5 - 16$, $6 - 14$, $6 - 16$ в простой NS-модели вообще запрещены, так как без корреляций ионизация s -оболочки не может изменить терм иона. Их сечения намного ниже, чем у других [33]. Канал $6 - 16$ регулируется уравнением (3.20) и (3.10) и возможен за счет корреляций одного канала $\langle {}^2P \epsilon p {}^1P || \hat{D} || {}^1S \rangle$, что приводит к значению $\mathcal{A}_f = 1/\sqrt{2}$.

Теперь предположим, что ионизируемой оболочкой является $l_i = 4p$. Введем параметр $\kappa = |d_{pd}|^2/|d_{ps}|^2$ и перепишем уравнение (3.20) с использованием (3.24) в виде:

$$\mathcal{A}_f = -\sqrt{2} \frac{1 + \frac{\kappa}{10}}{1 + \kappa}, \quad \begin{matrix} L_i=S \\ L_f=P \end{matrix}, \quad (3.25)$$

$$\mathcal{A}_f = \frac{\frac{1}{\sqrt{2}}(1 + \frac{\kappa}{10}) + \mathcal{A}_i(\frac{1}{2} - \frac{2}{5}\kappa)}{1 + \kappa + \mathcal{A}_i/\sqrt{2}(1 + \frac{\kappa}{10})}, \quad \begin{matrix} L_i=P \\ L_f=P \end{matrix}, \quad (3.26)$$

$$\mathcal{A}_f = -\sqrt{\frac{7}{10}} \frac{1 + \frac{\kappa}{10} - \mathcal{A}_i\sqrt{2}(\frac{5}{14} + \frac{17}{35}\kappa)}{1 + \kappa - \mathcal{A}_i\frac{\sqrt{2}}{10}(1 + \frac{\kappa}{10})}, \quad \begin{matrix} L_i=P \\ L_f=D \end{matrix}. \quad (3.27)$$

Уравнение (3.25) регулирует каналы 1 – 2, 3 – 7, 3 – 8, 6 – 12, 9 – 17. Как правило, они демонстрируют существенную энергетическую зависимость из-за взаимодействия между амплитудами d_s и d_d (см. рисунок 3.7а). Канал 6 – 11, регулируемый уравнениями (3.20) и (3.10), запрещен в NC-модели, следовательно, выстроенность определяется единственным разрешенным каналом $\langle {}^2D\epsilon d^1P \parallel \hat{D} \parallel {}^1S \rangle$ и дает значение $\mathcal{A}_f = \sqrt{7/10}$.

Уравнение (3.26) регулирует каналы 2 – 4, 4 – 12, 7 – 13, 7 – 16, 8 – 16. Все они практически не зависят от энергии и близки к значению $\mathcal{A}_f = 1/\sqrt{2}$, что указывает на доминирование s -волны ($\kappa \approx 0$). То же верно для каналов 2 – 5 и 4 – 11, регулируемых уравнением (3.27): для них значения выстроенности близки к $\mathcal{A}_f = -\sqrt{7/10}$.

На рисунке 3.7 все начальные состояния предполагаются неполяризованными. *Ab initio* это верно только для S -термов (панель (а)). Ниже будут даны обсуждения, как на панели (б) и (в) влияет поляризация начального состояния.

Уравнение (3.26) показывает, что пока κ мало, ионизация $P - P$ вызывает максимально возможное положительное значение выстроенности $\mathcal{A}_f = 1/\sqrt{2}$ независимо от выстроенности начального состояния. Но чем ближе поляризация начального состояния \mathcal{A}_i к $-\sqrt{2}$, тем ниже вклад s -волны, в конечном итоге при $\mathcal{A}_i = -\sqrt{2}$ вклады s -волны полностью скомпенсированы как в числителе, так и в знаменателе, и канал закрывается. В этой ситуации (как и при доминировании d -волны) выстроенность конечного состояния стремится к предельному отрицательному значению $\mathcal{A}_f = -\sqrt{2}$.

Уравнение (3.27) показывает, что там, где преобладает s -волна, выстроенность конечного состояния меняется от $\mathcal{A}_f = -\sqrt{10/7}$ (минимально возможное значение) при начальном состоянии с $\mathcal{A}_i = -\sqrt{2}$ до вдвое меньшего $\mathcal{A}_f =$

$-\sqrt{5/14}$ при $\mathcal{A}_i = 1/\sqrt{2}$. При отрицательных \mathcal{A}_i d -волна слабо изменяет выстроенность, т.к. работает «в ту же сторону» (знак перед κ всегда положительный). Например, при $\mathcal{A}_i = -\sqrt{2}$ соотношение \mathcal{A}_f при $\kappa = 0$ (доминирует s -волна) и \mathcal{A}_f при $\kappa \rightarrow \infty$ (доминирует d -волна) составляет $25/22 \approx 1.14$.

Из вышеизложенного ясно, что если NC-модель достаточно хорошо описывает ионизацию из валентной $4p$ -оболочки, то для $4s$ -оболочки она фактически не подходит, что указывает на гораздо более сильные корреляции при ионизации субвалентной оболочки.

На рисунке 3.8 представлены результаты для линейно поляризованного и неполяризованного излучения при двух энергиях фотонов (65 эВ и 78 эВ) и флюенсе $F = 1000$ фотонов/Å², что соответствует интенсивности $2.2 \cdot 10^{15}$ Вт/см² (при $t_p = 60$ фс). Мы представляем заселенность как функцию времени, суммированную в рамках одной конфигурации по всем возможным термам.

Концентрация нейтральных атомов монотонно уменьшается со временем (рисунок 3.8а,б). Количество одно- и двухзарядных ионов сначала увеличивается со временем, но затем может уменьшаться (рис. 3.8в,г), из-за их дальнейшей ионизации до Kr^{3+} . В любой момент времени сумма всех заселенностей, представленных на рисунке 3.8, соответствующих одному и тому же флюенсу, энергии фотонов и поляризации, равна единице.

На первом этапе (рисунок 3.8а,б) выстроенность иона $\text{Kr}^+ 4s^2 4p^5 {}^2P$ предотвращает его дальнейшую ионизацию, увеличивая его конечную заселенность втрое (толстые красные кривые). В режиме низкой интенсивности эта тенденция сохранится: поляризация иона подавляет часть каналов ионизации, не затрагивая другие каналы. Если интенсивность достаточно высока, чтобы включить эффекты насыщения и истощения, то данная тенденция нарушается. Например, учет выстроенности увеличивает количество двойных $4s$ -дырок ионов $\text{Kr}^{2+} 4s^0 4p^6 {}^1S$ (зеленые линии с кружочками на рисунке 3.8в) несмотря на то, что ионы образуются в канале, затрагивающем только S -термы. Указанная тенденция сохраняется и для следующего этапа (рис. 3.8д). При энергии фотона $\omega = 78$ эВ, соответствующей более высокой выстроенности иона Kr^+ , поляризация перераспределяет ионные выходы: для неполяризованного излучения выход $4s^2 4p^3$ выше, чем $4s^0 4p^5$, тогда как для поляризованного излучения выход $4s^0 4p^5$ выше (жирная красная и зеленая с кружками линии на рисунке 3.8е).

Такие высокие выходы ионов с одинарной и двойной $4s$ -дыркой при $\omega = 65$ эВ достаточно удивительны, учитывая наличие куперовских миниму-

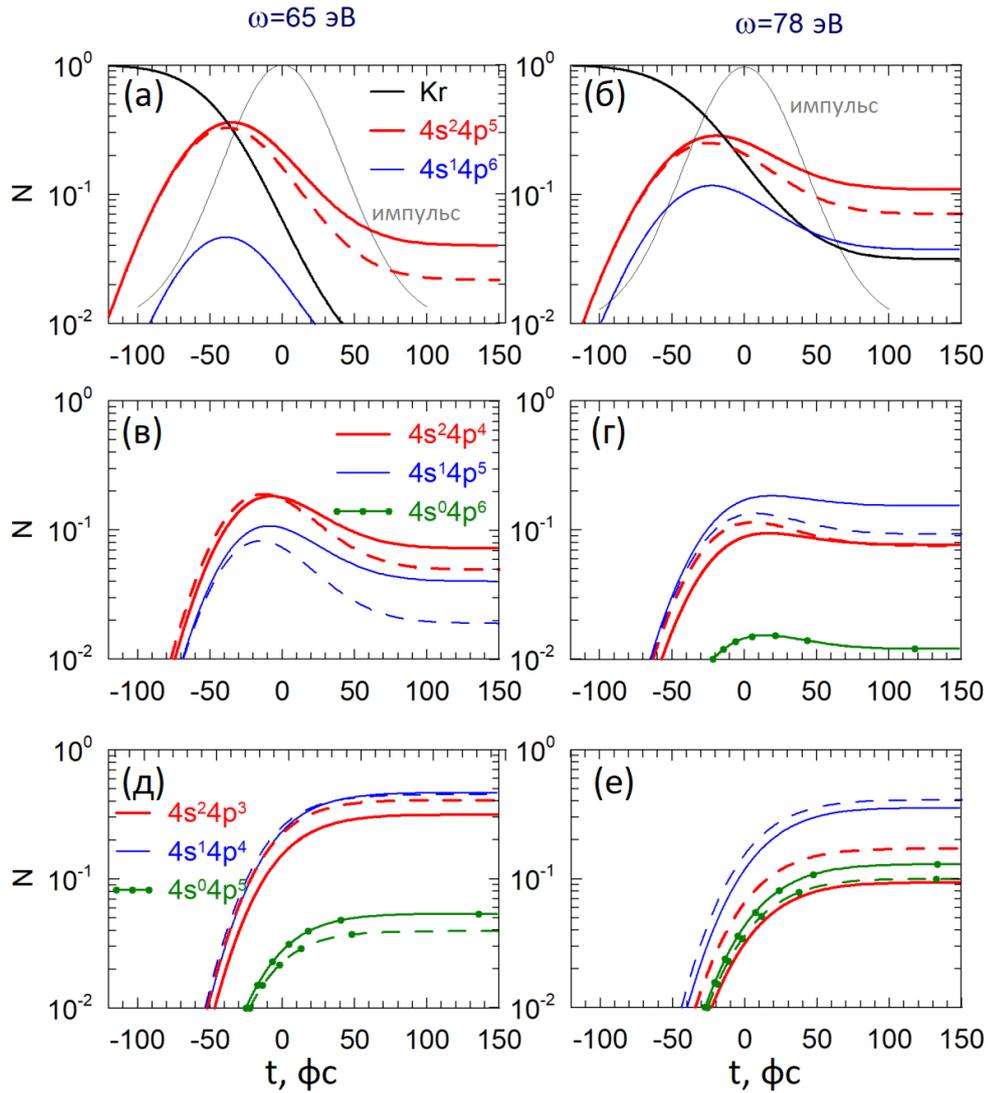


Рисунок 3.8 — Заселенность различных зарядовых состояний и конфигураций ионов при флюенсе $F = 1000$ фотонов/ \AA^2 и энергиях фотонов 65 эВ (а,в,д) и 78 эВ (б,г,е), рассчитанные с учетом (сплошные линии) и без учета (штриховые линии) поляризации ионных состояний. Заселенность нейтральных Kr и Kr^+ представлено в первой строке (а,б); заселенность Kr^{2+} — во второй строке (в,г). Черные линии — выход нейтрального Kr; толстые красные линии — выход ионов с конфигурацией $4s^2 4p^{6-n}$, где n — зарядность иона; тонкие синие линии — выход ионов с конфигурацией $4s^1 4p^{6-n+1}$; зеленые линии с кружками — выход ионов с конфигурацией $4s^0 4p^{6-n+2}$. В третьей строке (д,е) представлены заселенности состояний Kr^{3+} при условии отсутствия следующей ступени ионизации, поэтому зеленые линии с кружками показывают нижний предел для состояний с двойными $4s$ -вакансиями в состояниях Kr^{3+} и выше, а толстые красные линии показывают верхний предел для состояний без вакансии в $4s$ -оболочке в $\text{Kr}^{\geq 3+}$.

мов в $4s$ -ионизации как Kr, так и Kr^+ [33] в области 45-50 эВ и, кроме того, тем, что сечение $4s$ -ионизации при $\omega = 65$ эВ все же на порядок меньше, чем сечение $4p$ -ионизации.

Сечения ионизации $4p$ -оболочки как в атоме, так и в ионах меньше при $\omega = 78$ эВ, чем при $\omega = 65$ эВ из-за близости куперовских минимумов. В результате суммарный выход двойных $4s$ -дырочных состояний ($0.012+0.13$) выше, чем для 65 эВ ($0.0006+0.054$); суммарные выходы одинарных $4s$ -дырочных состояний ($0.037+0.15+0.35$) практически равны ($0.004+0.04+0.47$). Заметим, что возможные последующие этапы фотоионизации, не учитываемые в настоящей работе, могут лишь увеличить общее число двойных $4s$ -вакансий. Результаты для иона $\text{Kr}^+4s^24p^5$ могут выглядеть противоречиво: несмотря на уменьшение сечения в 3 раза, выход возрастает в 5 раз между 65 и 78 эВ (красные линии на рисунке 3.8а,б). Это связано с тем, что очень высокая (минимальная) выстроенность запрещает следующий шаг ионизации, вызывая накопление ионов.

На практике разные ионные конфигурации не различимы. На рисунке 3.9 приведены общие выходы ионов при флюенсах $F = 100$ фотонов/ \AA^2 , $F = 400$ фотонов/ \AA^2 и $F = 1000$ фотонов/ \AA^2 и энергиях фотонов $\omega = 65$ эВ и $\omega = 78$ эВ. Относительная заселенность различных ионных состояний изменяется с интенсивностью, переключаясь с пертурбативных (панели а,б) на модели насыщения (д,е). Как и ожидалось, суммирование в рамках конфигураций уменьшает разницу между поляризованными и неполяризованными случаями. При более низкой интенсивности (рисунок 3.9а,б) поляризационные эффекты отсутствуют, но при более высокой они становятся существеннее и могут удерживать до 10% общего числа ионов в малозарядных состояниях Kr^+ , Kr^{2+} (рис. 3.9в,д,е).

Следующий шаг, т.е. ионизация Kr^{3+} фотонами с энергией 78 эВ, энергетически возможен, и последний столбец на рисунке 3.9б,г,е фактически представляет суммарный выход ионов с зарядом $3+$. Тем не менее, это ограничение не может повлиять на представленные ниже фотоэлектронные спектры, так как внесло бы вклад при более высоких энергиях связи.

Спектр фотоэлектронов можно представить как функцию вероятности $P_{ab}(F)$ иона (атома) в состоянии a ионизироваться в ион в состоянии b за все время действия импульса и энергии этого перехода, как это уже было сделано ранее, с помощью уравнения (3.7).

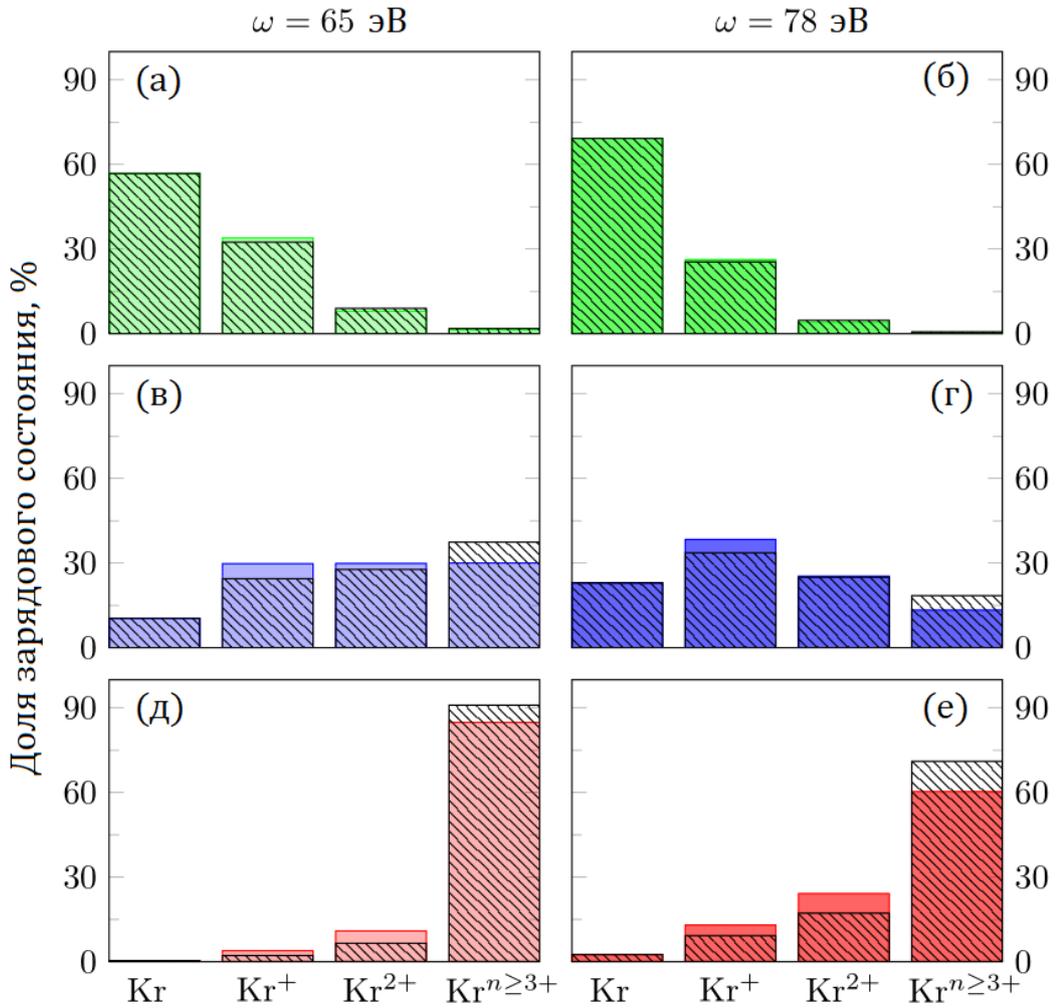


Рисунок 3.9 — Выходы ионов различной кратности при трех флюенсах: (а,б) $F = 100$ фотонов/ Å^2 , (в,г) $F = 400$ фотонов/ Å^2 и (д,е) $F = 1000$ фотонов/ Å^2 при энергиях фотона 65 эВ (а,в,д) и 78 эВ (б,г,е). Заштрихованные области показывают результаты для неполяризованного излучения.

Смоделированные фотоэлектронные спектры при двух энергиях фотонов, 65 эВ и 78 эВ, показаны на рисунках 3.10а,в и 3.10б,г, соответственно. Рассматриваются два значения флюенса: низкое $F = 100$ фотонов/ Å^2 (рисунок 3.10а,б) и высокое $F = 1000$ фотонов/ Å^2 (рисунок 3.10в,г). Штриховыми линиями показаны результаты, полученные для неполяризованного излучения.

На рисунках 3.10(а–г) линии сосредоточены в трех группах: основная фотополоса А от ионизации $4p$ -оболочки нейтрального Кг; линии от ионизации преимущественно состояний $\text{Kr}^+ 4s^2 4p^5$ (В–Е) и от ионизации преимущественно состояний $\text{Kr}^{2+} 4s^2 4p^4$ (Ф–К).

Для низкоинтенсивного режима (рис. 3.10а) поляризация подавляет линию В и полностью убирает ее в спектре при $\omega = 78$ эВ (рис. 3.10б). Это

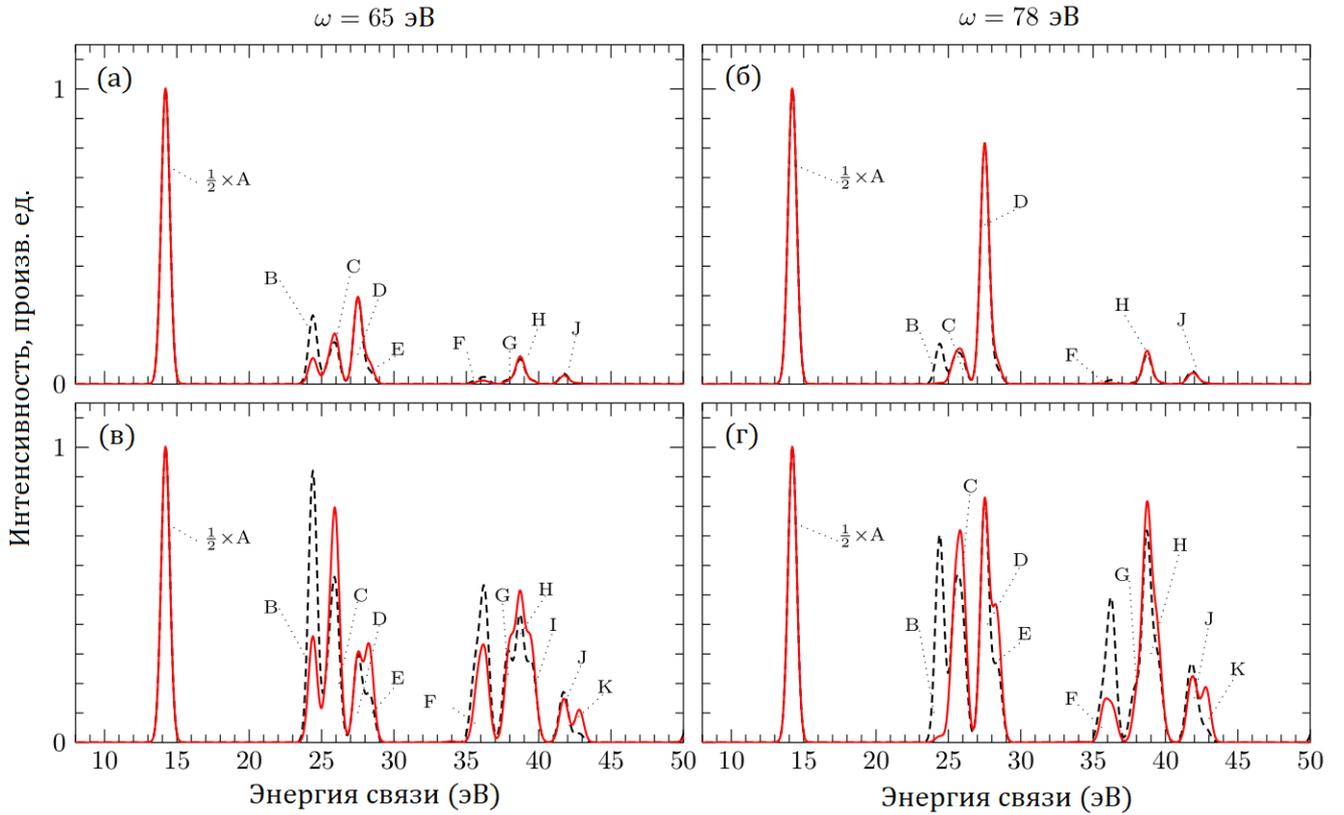


Рисунок 3.10 — Фотоэлектронный спектр при различной энергии фотонов: $\omega = 65$ эВ ((а) при $F = 100$ фотонов/ \AA^2 , (в) при $F = 1000$ фотонов/ \AA^2), и $\omega = 78$ эВ ((б) при $F = 100$ фотонов/ \AA^2 , (г) при $F = 1000$ фотонов/ \AA^2). Сплошные линии соответствуют расчетам для линейно поляризованного излучения, штриховые линии – для неполяризованного излучения. Спектры нормированы таким образом, что $1/2$ основной линии А равняется единице. Спектральные особенности обозначены заглавными буквами в соответствии с Таблицей 6.

связано с тем, что $\text{Kr}^+ 4s^2 4p^5 2P$ полностью поляризован ($A_2(P) = -\sqrt{2}$) в области куперовского минимума и поляризация не допускает ионизации в s -волну (см. правило (3.26)). Линия F демонстрирует аналогичное поведение, но при рассматриваемом режиме интенсивности его достаточно трудно увидеть.

Случай высокого флюенса (рисунок 3.10в,г) более интересен. Помимо общего увеличения вкладов многократной ионизации, которое проявляется в усилении пиков при энергии связи выше 30 эВ и уменьшении выше рассмотренных линий В и F, есть некоторые линии, которые усиливаются или даже в принципе появляются по сравнению с неполяризованным случаем. Это линия Е, которую можно различить только для поляризованного излучения, и линия

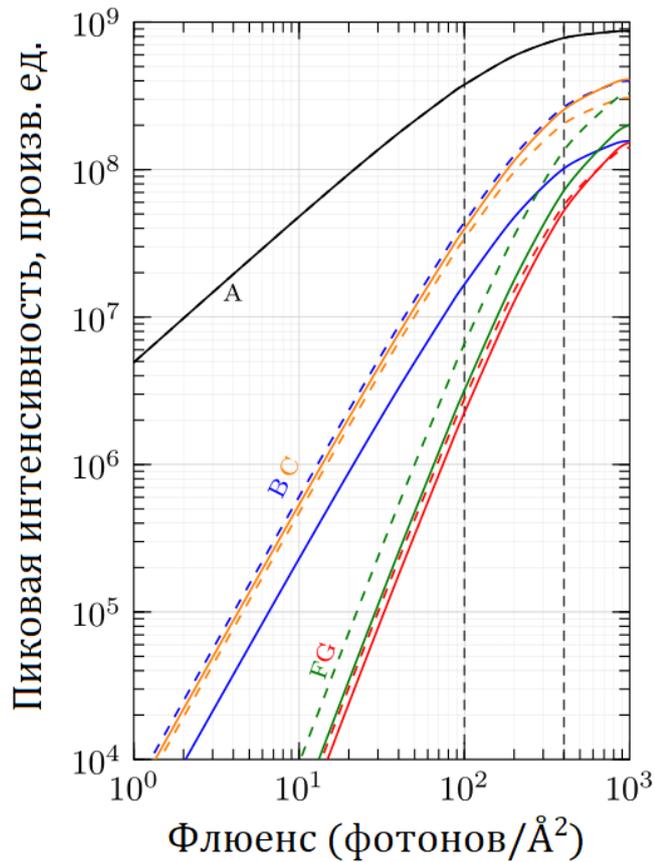


Рисунок 3.11 — Зависимость интенсивности различных фотоэлектронных линий от флюенса F при энергии фотона $\omega = 65$ эВ. Вертикальными пунктирными линиями показаны флюенсы, относящиеся к рисункам 3.8–3.10: 100 фотонов/ \AA^2 и 400 фотонов/ \AA^2 . Сплошные линии соответствуют линейной поляризации поля, штриховые — неполяризованному излучению.

К. Перераспределение обусловлено усиленным вкладом ионизации S -термов, при подавлении P -термов поляризацией.

На рисунке 3.11 показана зависимость интенсивностей спектральных линий P_{ab} от флюенса при одной и той же энергии. Кривые ясно указывают на одно-, двух- и трехфотонное происхождение спектральных особенностей А; В,С и F,G соответственно. Линии, включающие вклады различных процессов (например, пик G), ведут себя нестационарно. Насыщение появляется при флюенсе выше 100 фотонов/ \AA^2 . На рисунке показано, что учет поляризации не меняет общего многофотонного поведения в зависимости от интенсивности.

3.4 Автоионизационные ридберговские состояния иона криптона: их проявление в сечениях фотопоглощения, спектрах и угловых распределениях фотоэлектронов.

Фотоэлектронная спектроскопия с угловым разрешением является мощным инструментом для исследования структуры материи в различном состоянии и механизмов процесса фотоионизации [79–81]. Фотоионизация через автоионизацию, т.е. фотовозбуждение резонансных состояний, лежащих в области непрерывного спектра, с последующим их распадом, сильно модифицирует сечение фотоионизации и является предметом многочисленных исследований в последние десятилетия [82; 83]. Хотя фотоэлектронная спектроскопия автоионизационных резонансов в нейтральных атомных мишенях является хорошо зарекомендовавшей себя областью, аналогичное исследование положительных ионов стало возможным только с недавним появлением ЛСЭ, работающих в экстремальном ультрафиолетовом (XUV) диапазоне [74; 84; 85]. Облучение газовой мишени мощным фемтосекундным XUV-импульсом от ЛСЭ создает высокую плотность свободных однозарядных ионов. Затем ионы повторно ионизируются фотоном того же импульса при условии, что энергия фотона больше, чем потенциал ионизации однократно заряженного иона. Механизм последовательной двухфотонной двойной ионизации (two-photon double ionization, 2PDI) доминирует над процессом двойной ионизации в доступном диапазоне интенсивностей [86; 87], и привлекает большое внимание теоретиков и экспериментаторов в последнее десятилетие (см. обзоры [52; 88]). В частности, исследования фотоэлектронных спектров и угловых распределений фотоэлектронов дают ценную информацию о деталях динамики ионизации [39; 41; 52]. Существенной особенностью процесса 2PDI является тот факт, что промежуточный однозарядный ион, как правило, поляризован. Эта поляризация (выстроенность) создаёт дополнительные члены, вносящие вклад в УРФ, и изменяет интегрированное по углу сечение ионизации [45].

3.4.1 Область автоионизационных резонансов типа $4s^24p^4(^1D)ns/nd$ (сопоставление с экспериментом на ЛСЭ FLASH)

В данном подразделе энергия фотонов ЛСЭ была установлена на уровне 25.2 эВ, что немного превышает порог ионизации $4p$ -оболочки для Kr^+ (24.36 эВ). При поглощении фотона ЛСЭ с энергией 25.2 эВ испускается один $4p$ -электрон и однозарядный ион криптона оказывается в одном из двух спин-орбитально расщеплённых состояний $4p^5\ ^2P_{3/2,1/2}$. На втором этапе ионизации вылетает ещё один электрон и ион Kr^{2+} оказывается в одном из термов конфигурации $4p^4\ ^3P_{2,1,0}$. При выбранной энергии фотона это единственный энергетически доступный путь, поскольку для достижения состояния $4p^4\ ^1D_2$ энергии недостаточно, как это видно по энергетической диаграмме на рисунке 3.12. Состояние $4p^4\ ^1S_0$ на диаграмме не показано, т.к. находится при ещё большей энергии (около 28.46 эВ). Таким образом, установка энергии фотона близкой к порогу ионизации Kr^+ означает, что доступен только терм 3P результирующей конфигурации иона Kr^{2+} ($4p^4$).

Процесс 2PDI рассматривается в рамках двухступенчатой модели, разработанной ранее [45; 49]. Схема процесса изображена на рис. 3.12а. Сильное расщепление по тонкой структуре основных состояний ионов Kr^+ $4p^5\ ^2P_{1/2,3/2}$ позволяет рассматривать их возбуждение XUV-импульсами как некогерентное.

В связи с достаточно сильным спин-орбитальным взаимодействием в атоме криптона будем использовать более сложный, чем в предыдущих главах, подход, основанный на полурелятивистской версии программного комплекса R-матрицы с B-сплайнами [2] с полным учетом неортогональности электронных орбиталей и процедурой диагонализации гамильтониана Брейта-Паули [89]. Для ионизации атома криптона (первая ступень процесса 2PDI) начальное состояние было получено полным самосогласованным расчетом конфигурации $[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^6$, с последующим «замораживанием» всех орбиталей, кроме $4s$ и $4p$, и примесью 1S -термов конфигураций $4s^24p^6+4s^24p^5\overline{5p}+4s4p^6\overline{5s}+4s4p^5\overline{4d5p}+4p^6\overline{4d}^2+4s^24p^4\overline{4d5s}$, в которых оптимизация корреляционных (виртуальных) орбиталей $\overline{5s}$, $\overline{5p}$, $\overline{4d}$ производилась на энергии основного состояния. Конечные ионные состояния были представлены смешанными состояниями разной чётности: нечётные $4s^24p^5\ ^2P$, $4s^24p^4\overline{5p}$ (2SPD) и чётные $4s4p^6\ ^2S$, $4s^24p^4\overline{4d}$ (2SPD), $4s^24p^4\overline{5s}$ (2SPD). Все эти конфигурации были оптимизированы индивидуально,

т.е. их физические (реальные) орбитали составляют неортогональный набор. Смешивание по термам было произведено путем диагонализации гамильтониана Брейта-Паули.

Для описания второй ступени процесса 2PDI основное состояние иона было построено из «замороженного» кора $[\text{Ar}]3d^{10}$, полученного из самосогласованного расчёта конфигурации $[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^5$, с последующей оптимизацией виртуальных орбиталей $\overline{5s}$, $\overline{5p}$, $\overline{4d}$ на основном состоянии $4s^24p^5 + 4s^24p^4\overline{5p} + 4s4p^5\overline{5s} + 4s4p^5\overline{4d} + 4p^5\overline{4d}^2$ с термом 2P и учётом брейт-паулевского взаимодействия. Состояния Kr^{2+} представляются в виде смешанных различной чётности: нечётные $4s4p^5\ ^{1,3}P$, $4s^24p^3\overline{4d}$ (${}^{1,3}SPD$), $4s^24p^35s$ (${}^{1,3}PD, {}^3S$) и чётные $4s^24p^4$ (${}^1SD, {}^3P$), $4s^24p^35p$ (${}^{1,3}SPD$) – аналогично Kr^+ . Начальное состояния представлено как чистое дублетное $\text{Kr}^+ 4s^24p^5\ ^2P_{1/2,3/2}$ состояние. Все орбитали были получены независимо для каждого LS-терма вышеуказанных конфигураций и для улучшения точности расчётов амплитуд фотоионизации

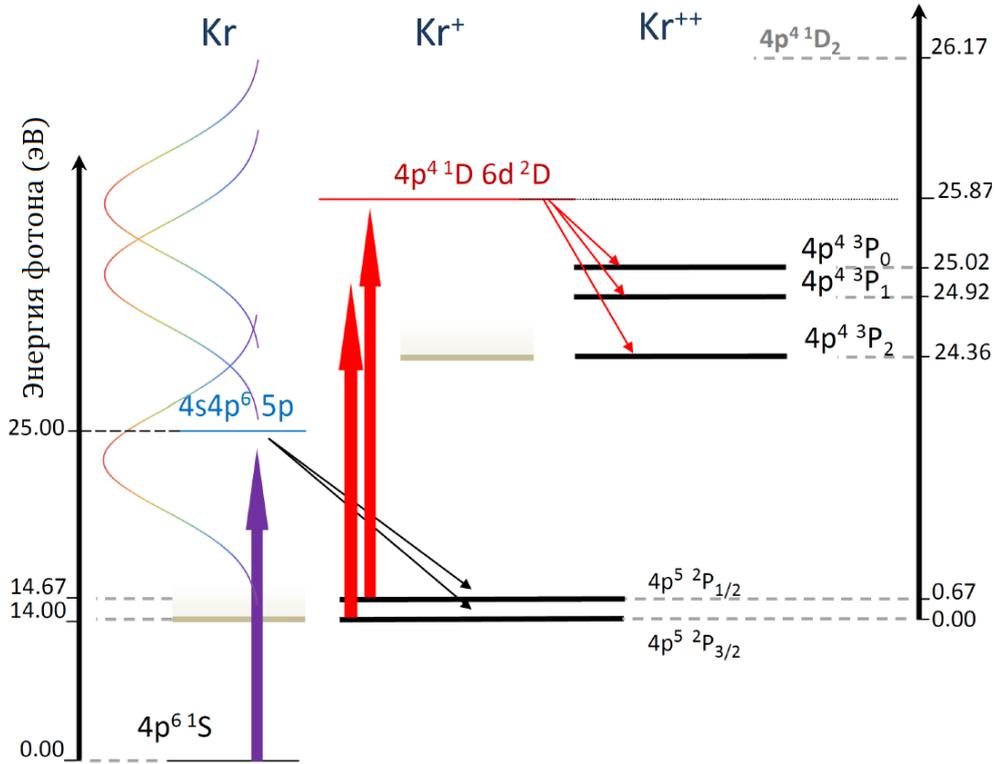


Рисунок 3.12 — Диаграмма энергетических уровней, соответствующая условиям, выбранным в рамках связанного эксперимента на ЛСЭ FLASH. Стрелки представляют собой поглощенные фотоны ЛСЭ на первом (фиолетовый цвет) и втором (красный цвет) этапе ионизации. Свертка с функцией Гаусса необходима для учета собственной ширины импульса ЛСЭ.

использованы экспериментальные значения энергии порогов ионизации каждого состояния.

В процессе 2PDI для обеих ступеней ионизации УРФ имеют общий вид [45; 90]:

$$W(\theta) = W_0 (1 + \beta_2 P_2(\cos \theta) + \beta_4 P_4(\cos \theta)) , \quad (3.28)$$

где β_n ($n = 2, 4$) – параметры анизотропии, $P_n(x)$ – полиномы Лежандра n -го порядка, θ – угол фотоэмиссии относительно направления электрического поля ЛСЭ, W_0 – нормировочная константа, не важная для дальнейшего обсуждения.

На рис. 3.13 показаны парциальные и полные расчётные сечения фотоионизации атома Kr, включая состояния $4s^{-1}np$, распадающиеся до двух первых порогов ионизации Kr, а именно $^2P_{3/2}$ (а) и $^2P_{1/2}$ (б). На рис. 3.13в,г представлены рассчитанные сечения фотоионизации Kr^+ , включая $4p^5 ^2P_{3/2,1/2} \rightarrow 4p^4 ^3P_{2,1,0} ns, nd$ серии.

При выбранной энергии фотона на ионизацию состояния $^2P_{3/2}$ влияют несколько низших АИС из серии $4p^4(^1D)nd$ ($n = 6, 7$), а на ионизацию состояния $^2P_{1/2}$ влияет высшие АИС этой серии. Серия $4p^4(^1S)ns, nd$, находящаяся при энергии фотонов выше 26 эВ (см. рис. 3.13в) и 25.4 эВ (см. рис. 3.13г) не вносят вклад в измеренные УРФ. Понятно, что на первой ступени ионизации ($Kr \rightarrow Kr^+$) и особенно на второй ($Kr^+ \rightarrow Kr^{2+}$), плотность быстро меняющейся резонансной структуры приведёт к быстрым флуктуациям других ключевых параметров, в частности, параметров анизотропии УРФ.

На рис. 3.14а показан интегрированный по углу фотоэлектронный спектр для интенсивности ЛСЭ $\sim 2 \times 10^{13}$ Вт/см² вместе с теоретически смоделированным спектром (рис. 3.14б) для энергии фотонов 25.2 эВ, свернутый с гауссовым профилем для учета инструментального разрешения. Первое, что следует отметить, это то, что компоненты $^2P_{3/2}$ и $^2P_{1/2}$ на первой ступени ионизации различимы при ~ 11.2 эВ и ~ 10.5 эВ, соответственно. Кроме того, различимы еще три фотоэлектронных пика, связанных со второй ступенью ионизации. Конкретнее, пик при ~ 1.45 эВ соответствует переходу $Kr^+ 4s^2 4p^5 ^2P_{1/2} \rightarrow Kr^{2+} 4s^2 4p^4 ^3P_2$, пик при ~ 0.25 эВ – переходу $Kr^+ 4s^2 4p^5 ^2P_{3/2} \rightarrow Kr^{2+} 4s^2 4p^4 ^3P_{1,0}$, тогда как пик при ~ 0.85 эВ включает в себя вклады как от $Kr^+ 4s^2 4p^5 ^2P_{1/2} \rightarrow Kr^{2+} 4s^2 4p^4 ^3P_{1,0}$, так и от $Kr^+ 4s^2 4p^5 ^2P_{3/2} \rightarrow Kr^{2+} 4s^2 4p^4 ^3P_2$ переходов. Теоретически смоделированный спектр отлично согласуется с экспериментально полученными данными как

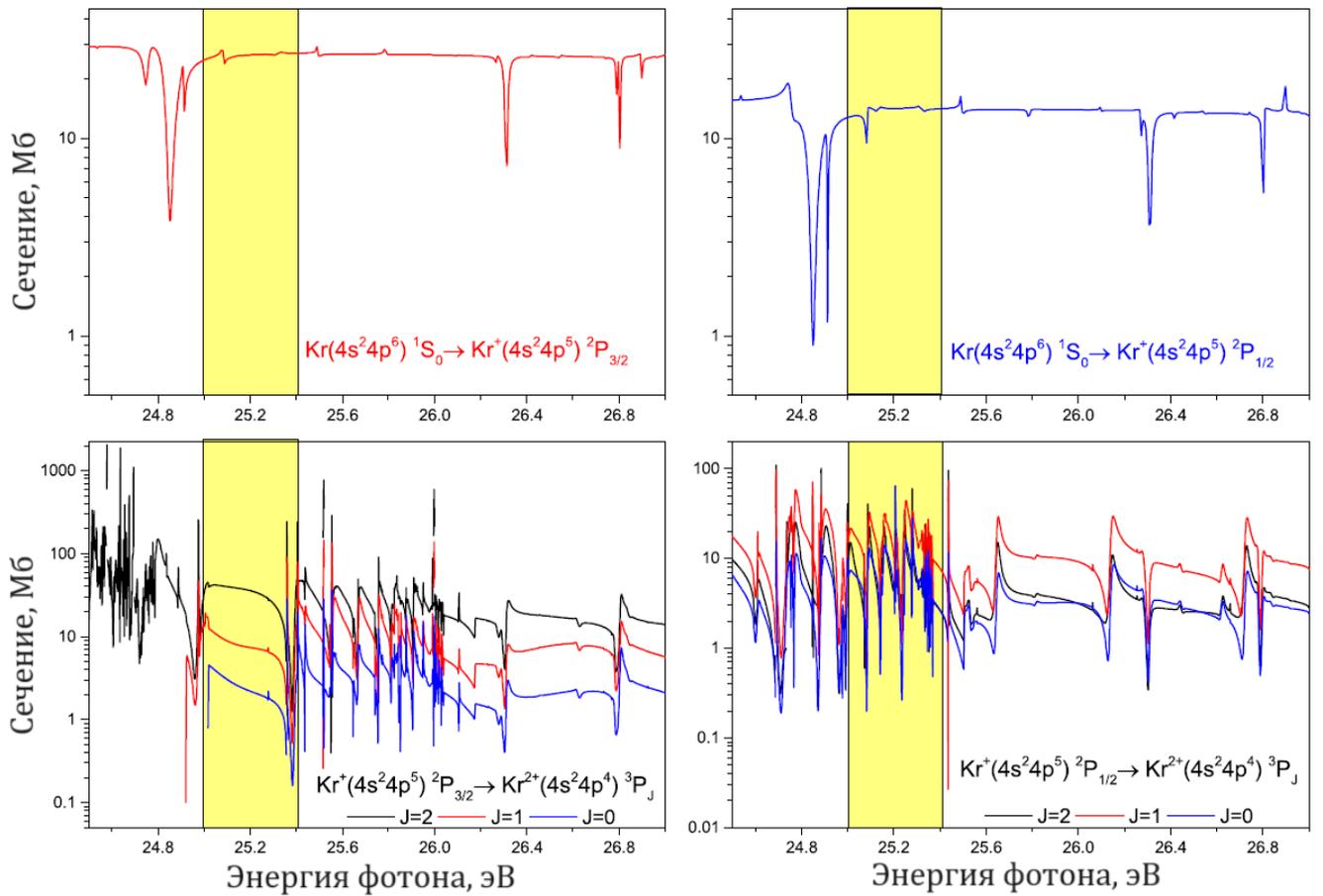


Рисунок 3.13 — (а,б) Рассчитанные сечения фотоионизации нейтрального Кг, показывающие резонансную серию $4s^{-1}np$. Состояния $4s^{-1}np$ распадаются на $\text{Kr}^+ 4s^2 4p^5 {}^2P_{3/2}$ или $\text{Kr}^+ 4s^2 4p^5 {}^2P_{1/2}$. (в,г) Рассчитанные сечения фотоионизации однократно ионизованного криптона, демонстрирующие резонансные серии $4p^4({}^1D)ns, nd$. Высшие члены серий $4p^4({}^1D)ns$ ($n \geq 9$) и $4p^4({}^1D)nd$ ($n \geq 6$) распадаются на $\text{Kr}^{2+} 4s^{-1} 4p^4 {}^3P_{2,1,0}$ состояния. Заштрихованная жёлтым цветом область соответствует ширине пучка ЛСЭ FLASH.

по положению, так и по относительной интенсивности фотоэлектронных пиков. Остроконечная структура основных фотоэлектронных линий создается лежащими в ее основе ридберговскими сериями автоионизационных состояний, однако, такая структура размывается инструментальным разрешением.

На рис. 3.15 показан рассчитанный параметр анизотропии β_2 как функция энергии фотоэлектрона в исследуемой области энергий. Две кривые, красная пунктирная и синяя штрихпунктирная, соответствуют ионизации состояний $4p^5 {}^2P_{3/2}$ и $4p^5 {}^2P_{1/2}$ представлены без свёртки с инструментальным разрешением. Параметры анизотропии резко изменяются с энергией, что и следовало ожидать в резонансной области.

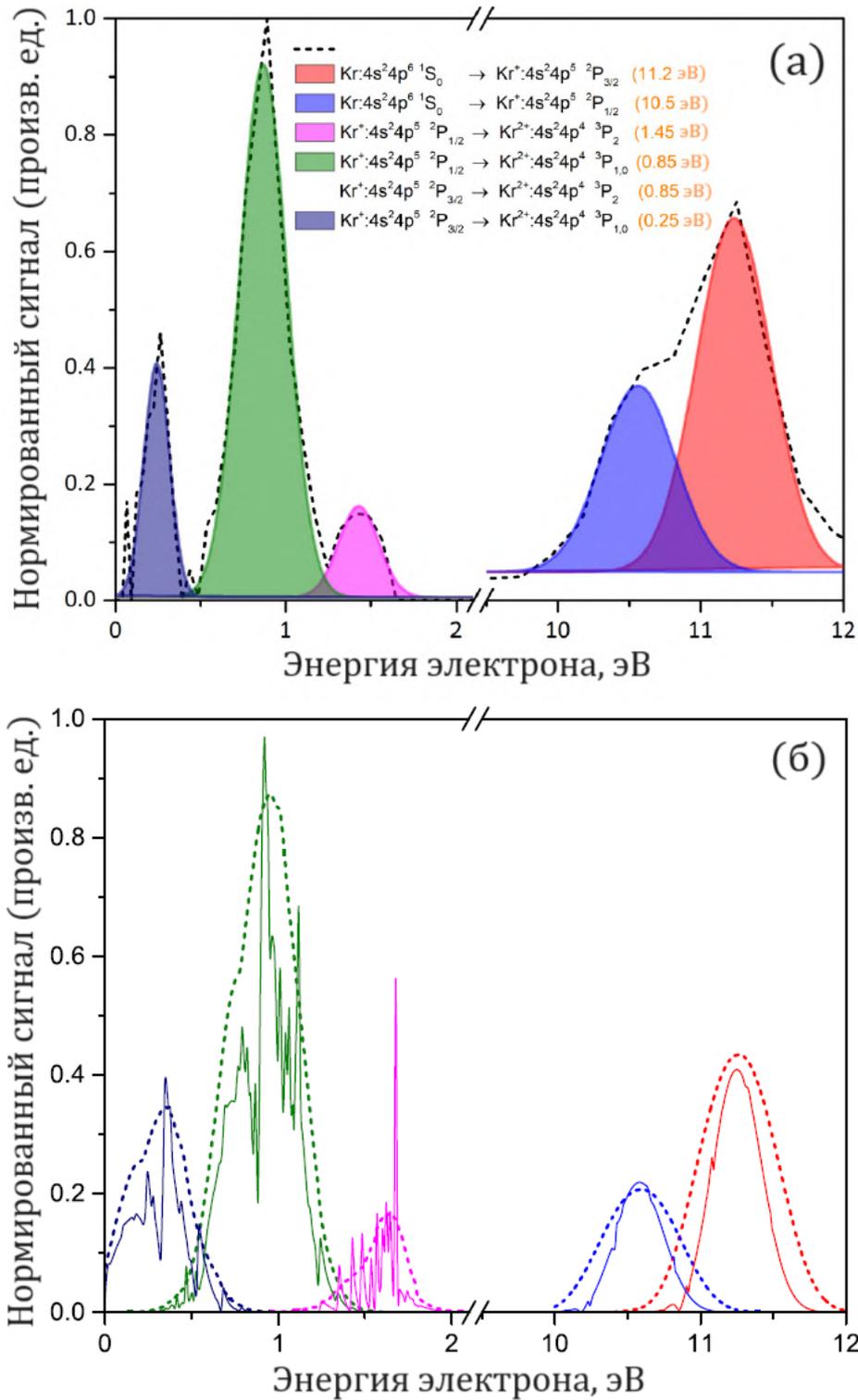


Рисунок 3.14 — (а) Экспериментальный усредненный по углу фотоэлектронный спектр для интенсивности ЛСЭ $\sim 2.5 \times 10^{13}$ Вт/см². (б) Теоретически смоделированный фотоэлектронный спектр для энергии фотонов ЛСЭ 25.2 эВ. Пунктирные линии соответствуют свертке рассчитанного спектра с гауссовым профилем 0.6 эВ (FWHM) и 0.3 эВ (FWHM) для первой и второй ступени ионизации, соответственно.

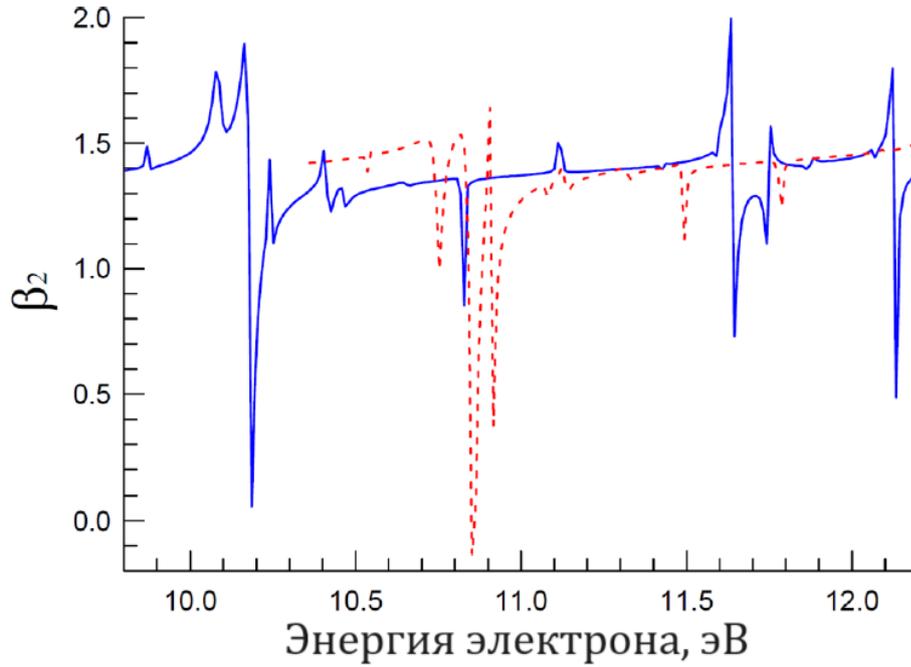


Рисунок 3.15 — Рассчитанный параметр анизотропии первой ступени ионизации процесса 2PDI в зависимости от энергии фотоэлектронов, соответствующих ионизации $4p^{5^2}P_{3/2}$ состояния (красная пунктирная линия) и $4p^{5^2}P_{1/2}$ (синяя сплошная линия).

Важно отметить, что теоретическая кривая для параметра анизотропии β_2 падает на ≈ 0.3 при энергии, соответствующей линии $^2P_{1/2}$, и увеличивается при более высоких энергиях электронов, вплоть до нерезонансного значения $\beta_2 \approx 1.5$, хорошо известного из более ранних исследований [91]. Таким образом, измеряемый параметр анизотропии β_2 критически зависит от разрешения эксперимента. Чтобы сравнить теоретические угловые распределения с экспериментом, необходимо умножить рассчитанный поток электронов, зависящий от энергии фотонов и угла электронов, на нормированную огибающую импульса ЛСЭ и свернуть результат при определенной энергии электронов с разрешением детектора. Результаты этой процедуры вместе с экспериментальными данными показаны на рис. 3.16 и 3.17 для первой и второй ступени процесса 2PDI, соответственно.

На рис. 3.16 показаны УРФ от ионизации $\text{Kr } ^1S_0$ в $\text{Kr}^+ ^2P_{1/2}$ (верхняя панель) и в $^2P_{3/2}$ (нижняя панель). Чёрные точки соответствуют измеренным экспериментальным значениям. Пунктирная кривая является результатом фитирования уравнения (3.28) к экспериментальным данным для каждого канала ионизации. Кривая с точками в каждом случае представляет собой рассчитанное УРФ в модели [46]) без учета резонансно-возбужденных состояний,

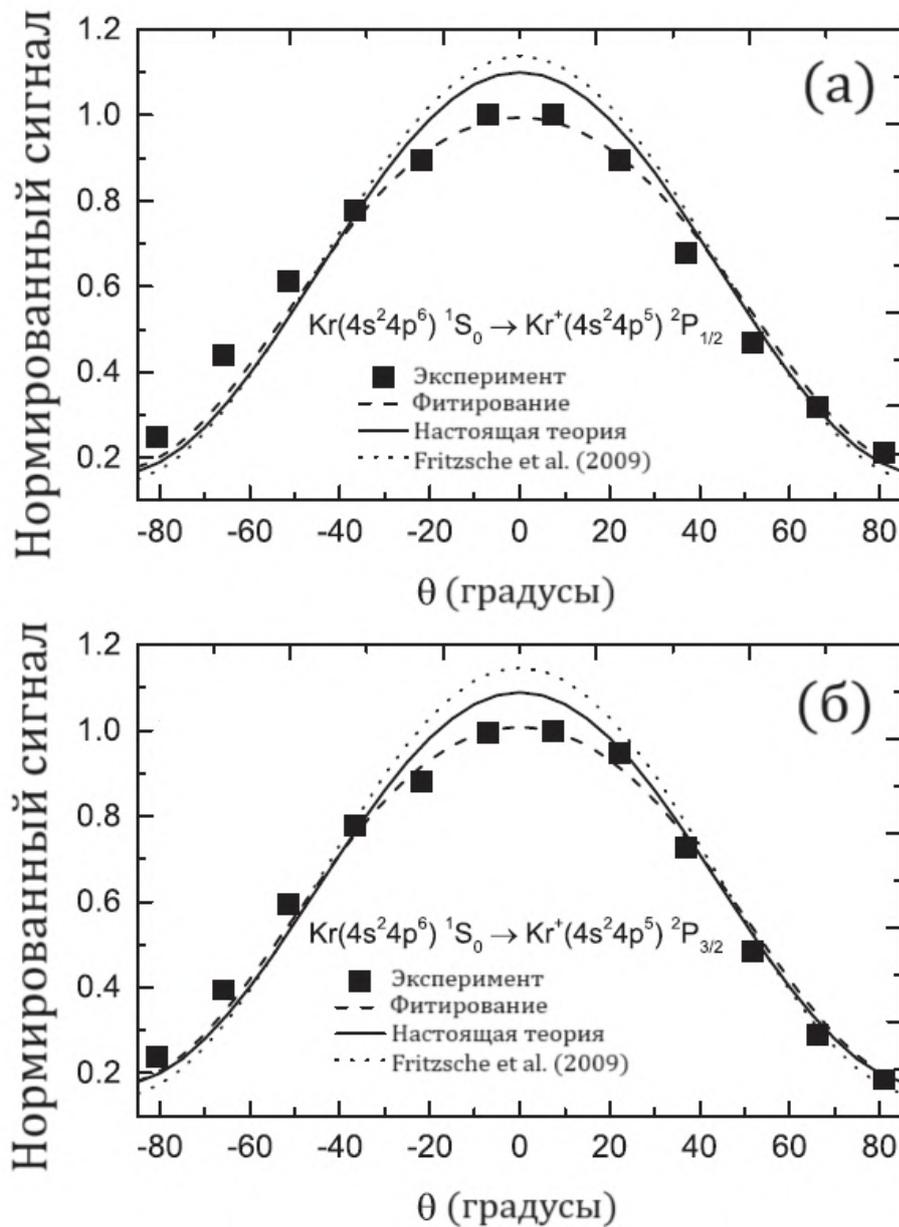


Рисунок 3.16 — Угловые распределения фотоэлектронов для двух открытых каналов первой ступени ионизации и для интенсивности ЛСЭ $\sim 2.5 \times 10^{13}$ Вт/см². Верхняя панель соответствует каналу $\text{Kr} \ ^1S_0 \rightarrow \text{Kr}^+ \ ^2P_{1/2}$, а нижняя панель — каналу $\text{Kr} \ ^1S_0 \rightarrow \text{Kr}^+ \ ^2P_{3/2}$. Чёрные квадраты — экспериментальные данные; пунктирная кривая — результаты фитирования экспериментальных данных уравнением (3.28); сплошная линия — результаты моделирования в рамках настоящей работы; кривая с точками — результаты из [46] в модели без учёта резонансно-возбужденных состояний.

находящихся в пределах ширины пучка ЛСЭ (желтая полоса, показанная на рис. 3.13). Сплошная кривая соответствует теоретическому УРФ, смоделированному в рамках настоящей работы, с учетом ридберговских состояний в интересующей области энергий фотонов. Учет резонансов, лежащих в полосе возбуждения ЛСЭ, приводит к уменьшению расчетных значений β_2 таким образом, что они приближаются к измеренным значениям 1.20 ± 0.06 для канала $\text{Kr}(^1S_0) \rightarrow \text{Kr}^+ \ ^2P_{3/2}$ и 1.20 ± 0.10 для канала $\text{Kr}(^1S_0) \rightarrow \text{Kr}^+ \ ^2P_{1/2}$. Значение параметра анизотропии для теоретической кривой выше экспериментального, поскольку в теории резонанс расположен несколько ниже, чем в эксперименте, и фактически следует принимать теоретическое значение при энергии, сдвинутой в сторону меньшей энергии электронов (11.0 эВ вместо 11.1 эВ на рис. 3.15), где β_2 уменьшается в резонансе. Кроме того, фитирование экспериментальных угловых распределений привело к небольшим отрицательным значениям параметра β_4 , а именно $\beta_4 = -0.09 \pm 0.06$ и $\beta_4 = -0.11 \pm 0.10$ для $^2P_{3/2}$ и $^2P_{1/2}$ компонент, соответственно. Понятно, что экспериментальные значения β_4 имеют довольно большие погрешности, поэтому нельзя наверняка исключить возможность того, что они действительно могут быть равны нулю. Следует обратить внимание, что любая модель, основанная на теории возмущений низшего неисчезающего порядка, предсказывает пренебрежимо малые или нулевые значения параметра β_4 [92].

Сравнение теории с экспериментом для УРФ, наблюдаемых при трех кинетических энергиях 0.25 эВ, 0.85 эВ и 1.45 эВ представлены на рис. 3.17. Измеренные УРФ показаны черными точками, а красные пунктирные кривые получены путем фитирования с уравнением (3.28). Сплошная синяя линия показывает результаты моделирования в рамках настоящей работы (при наличии резонансов), а розовая линия с точками – в рамках модели [46] (при отсутствии резонансов). Для энергий 0.85 эВ и 1.45 эВ (рис. 3.17б и 3.17в, соответственно) можно констатировать, что включение резонансной структуры улучшает согласие с экспериментом (как это было на первом этапе ионизации).

Самый загадочный результат касается резонанса при 0.25 эВ (рис. 3.13а), для которого в исходном состоянии имеется один компонент тонкой структуры $\text{Kr}^+ (^2P_{3/2})$, но два (неразрешенных) компонента тонкой структуры ($^3P_{1,0}$) в конечном состоянии Kr^{2+} . В этом случае наилучшее согласие получается при расчете параметров асимметрии и соответствующих УРФ в модели без учета резонансов. Можно предположить, что причиной этого неожиданного результата

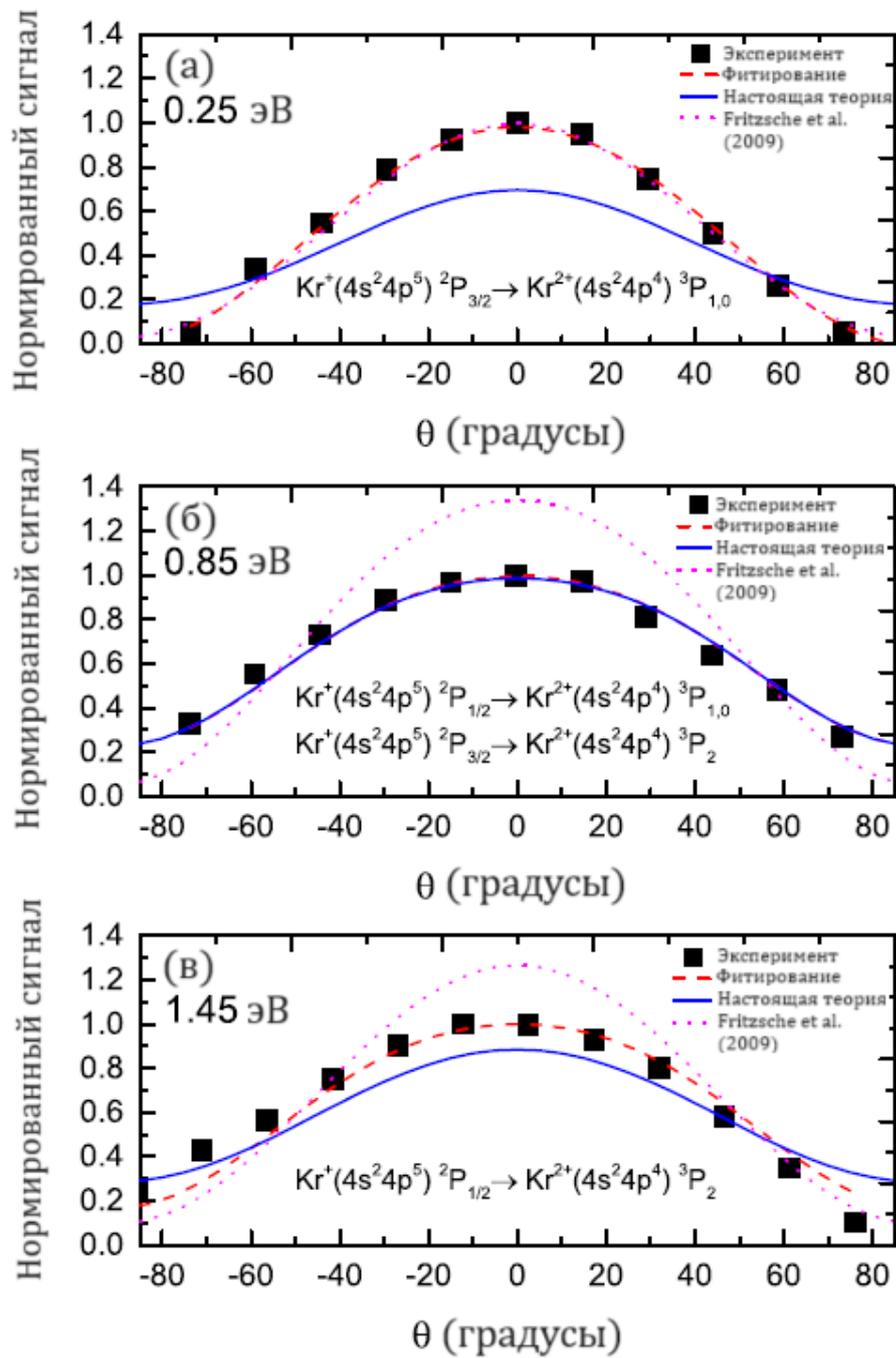


Рисунок 3.17 — Угловые распределения фотоэлектронов для трех открытых каналов второй ступени ионизации и для интенсивности ЛСЭ $\sim 2.5 \times 10^{13}$ Вт/см². (а) канал $\text{Kr}^+ \ ^2P_{3/2} \rightarrow \text{Kr}^{2+} \ ^3P_{1,0}$; (б) каналы $\text{Kr}^+ \ ^2P_{1/2} \rightarrow \text{Kr}^{2+} \ ^3P_{1,0}$ и $\text{Kr}^+ \ ^2P_{3/2} \rightarrow \text{Kr}^{2+} \ ^3P_2$; (в) канал $\text{Kr}^+ \ ^2P_{1/2} \rightarrow \text{Kr}^{2+} \ ^3P_2$.

при наименьшей энергии электронов является очень высокая чувствительность фаз смоделированных амплитуд ионизации в припороговой области, усиленной резонансами. Настоящая теория, возможно, нуждается в дальнейшем усовершенствовании, в том числе в контексте учета неизвестной и определённо более сложной структуры импульса ЛСЭ. Кроме того, модель из [46] без учёта резонансов могла в данном случае дать случайное согласие с экспериментом.

Таким образом, теоретически показана важность учёта автоионизационных состояний при описании процесса 2PDI, а расширение исследований по фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением на ионы криптона представляет собой важный шаг к более полному пониманию процесса двух-фотонной двойной фотоионизации и роли явления автоионизации в нём.

3.4.2 Область автоионизационных резонансов типа $4s^1 4p^5 nr$

Спектроскопическая модель, используемая в данном подразделе, идентична описанной в разделе 3.4.1. На рис. 3.18б представлен смоделированный фотоэлектронный спектр Kr, соответствующий энергии фотона 31.5 эВ (для моделирования использованы типичные экспериментальные параметры, доступные на затравочном ЛСЭ FERMI [74]). Спин-орбитальное расщепление состояния $4p^5 2P_{1/2,3/2}$ приводит к появлению дублетных фотоэлектронных линий Kr^+ : III+IV и VI+VII. Оно также усложняет часть спектра, соответствующую ионизации в $Kr^{2+} 4p^4 3P_{2,1,0}$ (линии I, II). Относительная интенсивность фотоэлектронных линий от Kr и Kr^+ зависит от интенсивности лазера и плотности мишени. Видно, что статистические соотношения для интенсивностей линий сильно нарушены. Например, относительные интенсивности линий VII и VI или IV и III далеки от статистического значения 2.

Качество модели для описания первой ступени ионизации в криптоне проиллюстрировано на рис. 3.19а, где изображено сечение фотопоглощения в области низших АИС типа «частица-дырка». Очень хорошо воспроизводятся АИС-резонансы прозрачности. Для Kr и Kr^+ идентификация спектроскопических особенностей произведена в соответствии с классификацией АИС в схеме jK-связи. На рис. 3.19а сплошные стрелки обозначают состояния $4s 4p^6 nr$ типа «частица-дырка», а пустые стрелки обозначают дважды возбуждённые

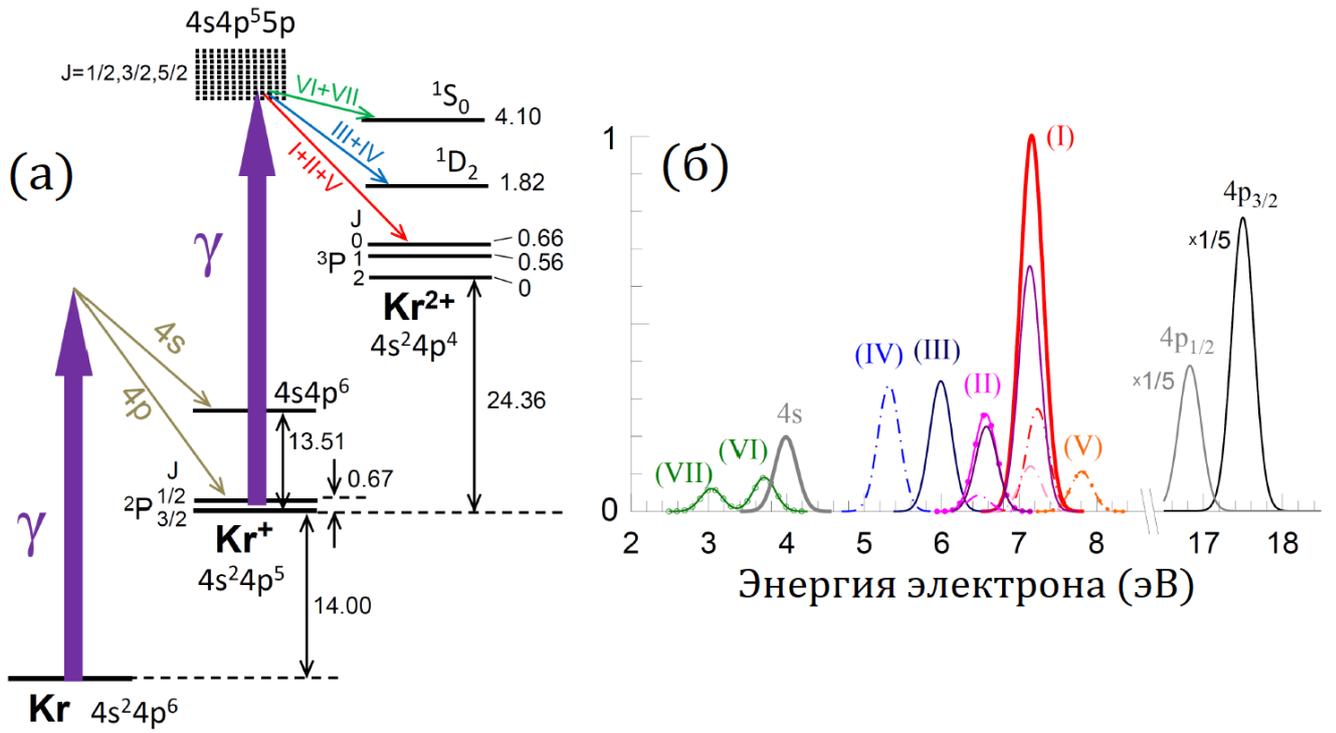


Рисунок 3.18 — (а) Схема 2PDI в криптоне (в произвольном масштабе). Числами обозначены энергии в эВ. Наблюдаемые электроны показаны цветными стрелками. Жирные линии точек показывают интересные АИС. (б) Смоделированный фотоэлектронный спектр криптона для энергии фотона $\hbar\omega = 31.5$ эВ. Обозначение линий соответствует схеме на панели (а) и в Таблице 7. Спектры нормированы на единицу в максимуме самой сильной ионной линии.

состояния. Последние в основном представляются конфигурацией $4p^4 5s[{}^4P]5p$. Отметим, что расчёт без двухэлектронного АИС (не показан на графиках) предсказывает незначительный резонанс $4s4p^6 5p[1/2]_1$, в то время как он чётко виден на рис. 3.19а (резонанс $5p$). Поэтому, несмотря на то, что двухэлектронные АИС слабо возбуждаются, их учет важен для более сильных резонансов. Существенное влияние двухэлектронных возбуждений на возникновение АИС типа «частица-дырка» в спектрах фотопоглощения и УРФ установлено достаточно давно [93; 94]. Яркую выраженную трансформацию спектров можно увидеть и в криптоне.

Касательно УРФ в криптоне, будут обсуждаться только наиболее сильные линии спектра I-IV. Результаты для процесса 2PDI в Kr представлены на рис. 3.20. Вклады фотоэлектронных линий, которые трудно разрешить в эксперименте, объединены вместе, а именно, линии расположены в порядке убывания энергии фотоэлектронов по группам, как указано в Таблице 7. Выстроенность промежуточного иона $Kr^+ 4p^5 {}^2P_{3/2}$ показывает много пиков, происходящих

Таблица 7 — Фотоэлектронные линии с энергиями ε в процессе 2PDI для криптона при энергии фотона $\hbar\omega = 31.5$ эВ (см рис. 3.18). Потенциалы ионизации E_{th} взяты из [32].

Обозначение	Процесс	E_{th} , эВ	ε , эВ
4p _{3/2}	Kr 4s ² 4p ⁶ → Kr ⁺ 4s ² 4p ⁵ ² P _{3/2}	14.00	17.5
4p _{1/2}	Kr 4s ² 4p ⁶ → Kr ⁺ 4s ² 4p ⁵ ² P _{1/2}	14.67	16.83
4s	Kr 4s ² 4p ⁶ → Kr ⁺ 4s4p ⁶	27.51	3.99
VII	Kr ⁺ 4p ⁵ ² P _{3/2} → Kr ²⁺ 4p ⁴ ¹ S ₀	28.46	3.04
VI	Kr ⁺ 4p ⁵ ² P _{1/2} → Kr ²⁺ 4p ⁴ ¹ S ₀	27.79	3.71
IV	Kr ⁺ 4p ⁵ ² P _{3/2} → Kr ²⁺ 4p ⁴ ¹ D ₂	26.18	5.32
III	Kr ⁺ 4p ⁵ ² P _{1/2} → Kr ²⁺ 4p ⁴ ¹ D ₂	25.51	5.99
II {	Kr ⁺ 4p ⁵ ² P _{3/2} → Kr ²⁺ 4p ⁴ ³ P ₀	25.02	6.48
	Kr ⁺ 4p ⁵ ² P _{3/2} → Kr ²⁺ 4p ⁴ ³ P ₁	24.92	6.58
I {	Kr ⁺ 4p ⁵ ² P _{3/2} → Kr ²⁺ 4p ⁴ ³ P ₂	24.36	7.14
	Kr ⁺ 4p ⁵ ² P _{1/2} → Kr ²⁺ 4p ⁴ ³ P ₀	24.35	7.15
	Kr ⁺ 4p ⁵ ² P _{1/2} → Kr ²⁺ 4p ⁴ ³ P ₁	24.25	7.25
V	Kr ⁺ 4p ⁵ ² P _{1/2} → Kr ²⁺ 4p ⁴ ³ P ₂	23.69	7.81

от двухэлектронных АИС, однако, они очень узкие и сглаживаются после свертки с гауссовым фотонным импульсом с шириной на половине высоты (FWHM) 0.4 эВ. Результирующая сглаженная выстроенность принимает значение $\mathcal{A}_{20} \approx -0.07$ в интересующей нас области энергий; мы используем это значение в наших расчётах. В результате большого количества каналов ионизации и перекрывающихся фотоэлектронных линий, происходящих от тонкого расщепления уровней в Kr⁺ 4p⁵ ²P_{1/2,3/2}, структуры в зависимостях интенсивностей линий от энергии фотона (рис. 3.20а) не очень ярко выражены. Поэтому разделение вкладов различных АИС в фотоэлектронный спектр было бы затруднено, учитывая текущие экспериментальные условия на ЛСЭ. Тем не менее есть одна линия (III) 4p⁵ ²P_{1/2} → 4p⁴ ¹D εl, которая претерпевает существенную модуляцию с энергией, как в спектре, так и в параметре угловой анизотропии β₂ (рис. 3.20б), из-за сильно возбуждаемого дублета АИС 4s4p⁵ ³P₀[1]_{1/2,3/2}. Параметр β₄ для линии (III) нулевой, т.к. нулевое значение имеет выстроенность иона 4p⁵ ²P_{1/2}.

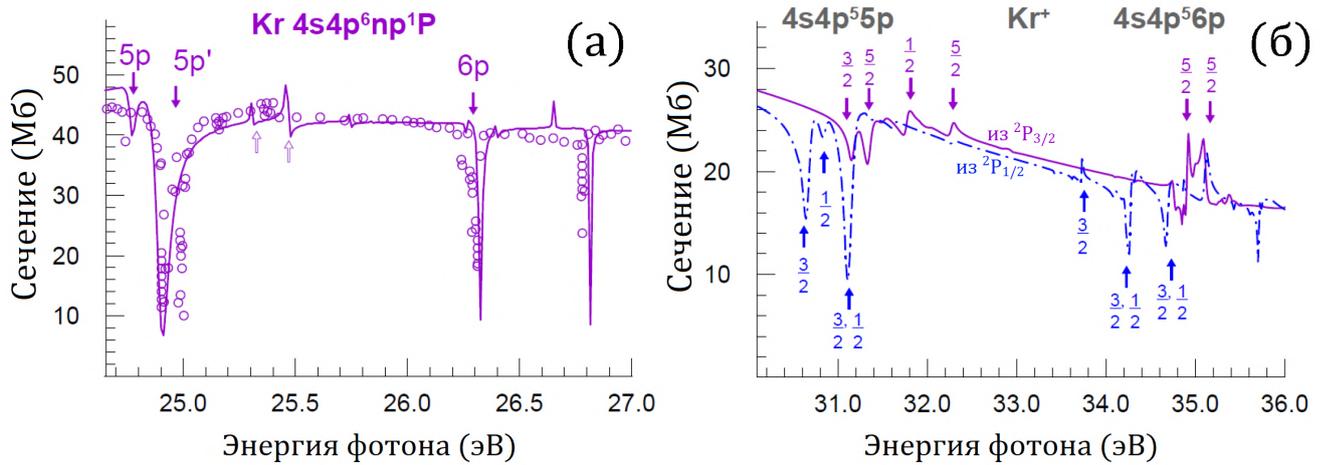


Рисунок 3.19 — Сечение фотоионизации из валентной оболочки Kr (а) и Kr⁺ (б) в области низших автоионизационных состояний типа «частица-дырка», полученное в R-матричных расчетах. Парциальный вклад ионизации в каналы с разными квантовыми числами представлен на панели (б). Сплошные стрелки на панели (а) обозначают АИС $4s4p^6 5p[K]_1$ ($5p$ соответствует $K = 1/2$, $5p'$ соответствует $K = 3/2$); пустые стрелки обозначают двухэлектронные АИС Kr $4p^4 5s[{}^4P]5p_1$. На панели (б): ионизация из Kr⁺ $4p^5 {}^2P_{3/2}$ (сплошная фиолетовая линия) и из Kr⁺ $4p^5 {}^2P_{1/2}$ (штрих-пунктирная синяя линия); стрелки с числами обозначают АИС Kr⁺ и их полный угловой момент. Экспериментальные данные для Kr взяты из [95].

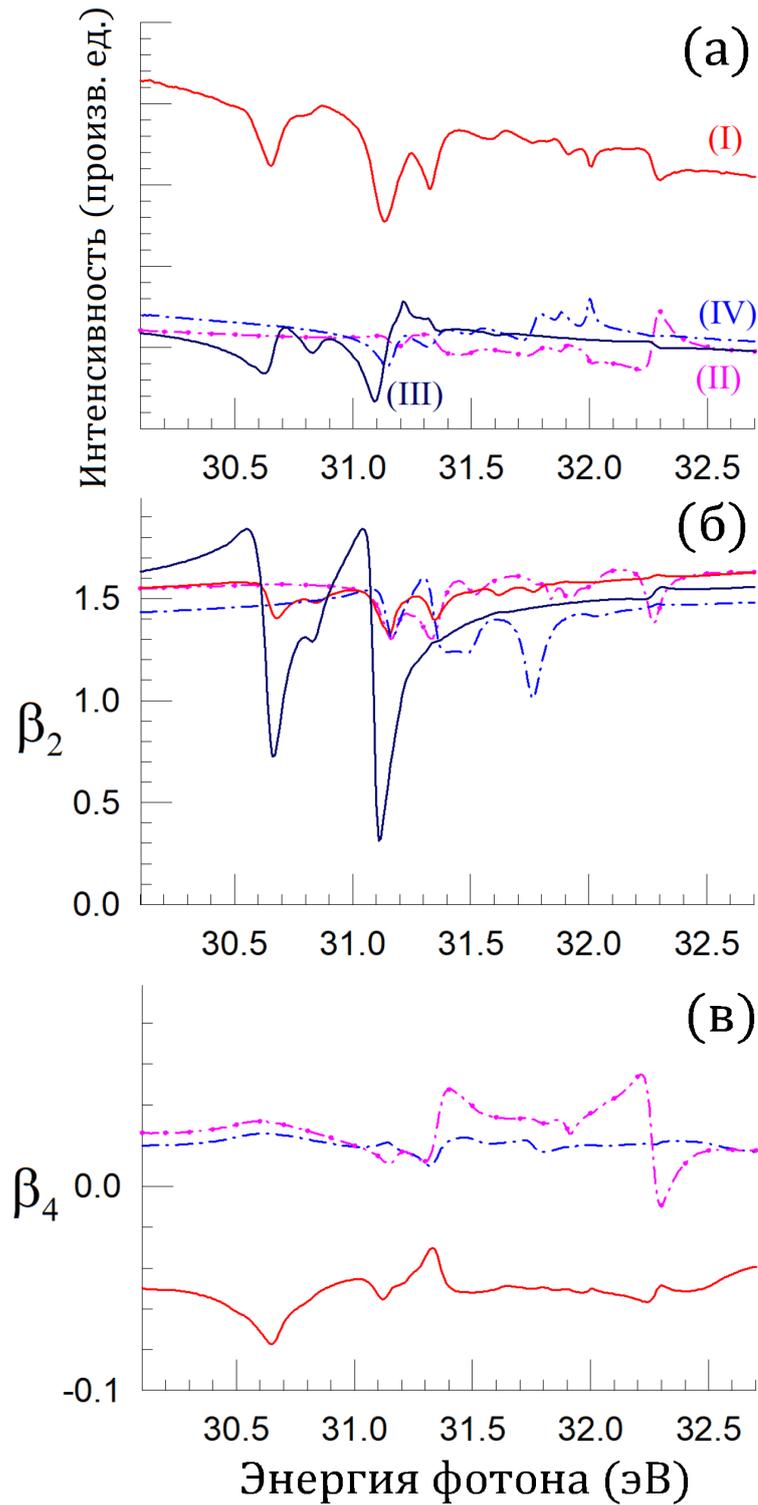


Рисунок 3.20 — Интенсивность линий (а), параметры анизотропии УРФ β_2 (б) и β_4 (в) в процессе 2PDI для криптона. Показано 4 наиболее сильных фотолинии (см. рис. 3.18б): (I) $4p^5\ ^2P_{1/2} \rightarrow 4p^4\ ^3P_{0,1} + 4p^5\ ^2P_{3/2} \rightarrow 4p^4\ ^3P_2$ (сплошная красная линия), (II) $4p^5\ ^2P_{3/2} \rightarrow 4p^5\ ^3P_{0,1}$ (штрих-пунктирная пурпурная линия с точками), (III) $4p^5\ ^2P_{1/2} \rightarrow 4p^4\ ^1D$ (сплошная тёмно-синяя линия) и (IV) $4p^5\ ^2P_{3/2} \rightarrow 4p^4\ ^1D$ (штрих-пунктирная синяя линия).

Глава 4. Образование корреляционных сателлитных линий в криптоне при ионизации $3d$ -оболочки (с привлечением данных эксперимента на синхротроне 4го поколения MAX IV)

В данной главе используются материалы, опубликованные в статье [A3].

4.1 Общий обзор

Спектр фотоэлектронов, связанный с ионизацией определенного атомного уровня, часто демонстрирует слабую сателлитную структуру при энергиях связи выше, чем у ярко выраженной основной линии, связанной с образованием одной дырки (прямая фотоионизация электронной оболочки). Известны ранние экспериментальные исследования инертных газов с использованием обычных фотонов с фиксированной энергией, источников рентгеновского излучения и несколько обширных обзоров таких работ [96—100]. Исторически сателлитная структура обычно обсуждалась в рамках моделей «встряски» (shake) [101—103], при которой происходит одновременная ионизация одного электрона и возбуждение другого. Последующие исследования с использованием плоскополяризованного синхротронного излучения позволили изучить зависимость образования сателлитных линий от энергии фотонов, а также позволили измерить угловое распределение электронов, образующихся при распаде конфигурации корреляционного сателлита. Цель состояла в том, чтобы исследовать вопрос, может ли эта дополнительная информация об энергетической зависимости помочь выяснить механизмы формирования сателлитов [104—107].

Сателлитные линии, наблюдаемые в экспериментальных спектрах, возникают из-за электронных корреляций, и в настоящее время их чаще называют корреляционными сателлитными линиями [105]. В рамках описания конфигурационного взаимодействия (CI) эффекты электронной корреляции можно разделить на две части: конфигурационное взаимодействие в начальном состоянии (ISCI) и конфигурационное взаимодействие в конечном состоянии (FSCI) [99; 103; 105]. Последнее взаимодействие можно подразделить на CI конечного ионного состояния (FISCI) и CI состояния непрерывного спектра (CSCI). ISCI и FISCI относятся к электронным системам, состоящим из N и $N - 1$ электронов, соответственно. В CSCI включен фотоэлектрон непрерывного спектра, и, следовательно, это CI для системы N частиц.

При теоретическом описании процессов, приводящих к образованию сателлитов, часто выделяют два типа электронной корреляции [104; 108]: (i) внутренние корреляционные эффекты, которые возникают из-за взаимодействия между пассивными электронами и вакансией основной дырки и почти не зависят от энергии фотона; (ii) эффекты динамической корреляции, которые зависят от динамики фотоионизации и должны наиболее заметно проявляться вблизи порога ионизации.

ISCI и FISCI в первом приближении не зависят от кинетической энергии фотоэлектрона и, следовательно, рассматриваются как внутренние корреляции. Сателлиты, интенсивность которых определяется внутренними корреляциями, должны демонстрировать постоянный брэнчинг по отношению к основной фотоэлектронной линии. Более того, угловое распределение электронов, связанных с сателлитами, возникающее за счет внутренних корреляций, должно быть подобным таковому в основной линии [105].

Напротив, динамические корреляции зависят от взаимодействия между вылетающим фотоэлектроном, когда он покидает свое первоначальное окружение, и пассивными электронами. Модель «встряски» [101—103], которая учитывает взаимодействие между пассивными электронами и дыркой, созданной в процессе фотоионизации, приводит в приближении внезапных возмущений [105; 109] (когда у пассивных электронов недостаточно времени, чтобы релаксировать в свое конечное состояние) к зависимости брэнчинга между сателлитами «встряски» и основной линией от энергии. Однако, при низких кинетических энергиях электронов электроны кора имеют достаточно времени, чтобы в определенной степени адиабатически приспособиться к изменяющемуся окружению [110], и результирующая релаксация приводит к энергетической зависимости, при которой интенсивность сателлита встряски уменьшается к порогу ионизации [104; 108].

CSCI включает взаимодействие между состояниями непрерывного спектра, где эти состояния описывают весь канал фотоионизации, включающий конечное ионное состояние и фотоэлектрон. CSCI порождает так называемые сателлиты сопряженной встряски (conjugate shake-up) [111]. Используя терминологию, связанную с моделью «встряски», нормальный процесс встряски (normal shake-up) включает дипольную ионизацию одного электрона вместе с монополярным возбуждением второго электрона, тогда как процесс сопряженной встряски обусловлен монополярной ионизацией одного электрона, сопровождае-

мой дипольным возбуждением второго электрона. Таким образом, в процессе нормальной встряски момент фотона передается фотоэлектрону, а симметрия уходящей волны, представляющей вылетающий электрон, изменяется на нечетное число, вероятнее всего, на 1 ($\Delta l = \pm 1$) [108]. В сопряженном процессе момент фотона остается у иона и сохраняется симметрия уходящей фотоэлектронной волны ($\Delta l = 0$) [108]. В этих условиях УРФ при ионизации неполяризованного атома становится изотропным [112–114]. Прогнозируется, что относительная интенсивность пиков, связанных с сопряженной встряской будет возрастать по мере приближения к порогу ионизации [104; 108].

Большинство экспериментов с использованием синхротронного излучения для регистрации корреляционной сателлитной структуры в инертных газах были сосредоточены на внешних валентных орбиталях (см., например, [70; 106; 107; 115–122]). По сателлитным линиям, связанным с ионизацией $3d$ -оболочки криптона (далее, для краткости, мы будем называть их сателлиты $\text{Kr } 3d$), которым посвящена настоящая глава, было выполнено очень мало работ. Первые экспериментальные исследования [100; 123], представившие спектры приемлемого качества, охватывающие структуру корреляционных сателлитов $\text{Kr } 3d$, были получены с источниками фотонов от $K\alpha$ -линий Mg и Al . Более поздняя работа [124], проведенная с синхротронным излучением, позволила измерить парциальные сечения фотоионизации и угловые распределения фотоэлектронов для главных линий и сателлитов $\text{Kr } 3d$. Однако, в этом исследовании экспериментальное разрешение было недостаточным для разрешения отдельных сателлитных пиков. Спектр сателлитов с более высоким разрешением, интерпретированный с использованием расчетов энергии методом Хартри-Фока и оценок интенсивности на основе приближения внезапных возмущений, был получен в работе [125], но угловые распределения фотоэлектронов не могли быть измерены. В работе [126] измерен пороговый фотоэлектронный спектр в области встрясок, связанных с $3d$ -оболочкой, и предложена интерпретация, основанная на результатах многоконфигурационных расчетов методом Дирака-Фока, для некоторых наблюдаемых структур. Пики обсуждались в терминах нормального и сопряженного процесса встряхивания. В работе [127] измерили пороговые фотоэлектронные спектры совпадений и пороговые фотоэлектронные спектры в диапазоне энергий 105–127 эВ и наблюдали дважды заряженные ионные состояния $\text{Kr}^{2+} 3d^{-1}4p^{-1}$ и сателлитные состояния $\text{Kr}^+ 3d^{-1}4p^{-1}nl$.

Таблица 8 — Механизмы «встряски», связанные с формированием корреляционных сателлитов Кг $3d$.

Обозначение встряски	Ионизация	Возбуждение	Конфигурация конечного иона
Механизм нормальной встряски (normal shake-up)			
$SU1$	$3d \rightarrow \varepsilon p, \varepsilon f$	$4p \rightarrow np$	$3d^{-1}4p^{-1}np$
$SU2$	$3d \rightarrow \varepsilon p, \varepsilon f$	$4s \rightarrow ns$	$3d^{-1}4s^{-1}ns$
$SU3$	$4p \rightarrow \varepsilon s, \varepsilon d$	$3d \rightarrow nd$	$3d^{-1}4p^{-1}nd$
$SU4$	$4s \rightarrow \varepsilon p$	$3d \rightarrow nd$	$3d^{-1}4s^{-1}nd$
Механизм сопряженной встряски (conjugate shake-up)			
$SU5$	$3d \rightarrow \varepsilon d$	$4p \rightarrow ns, nd$	$3d^{-1}4p^{-1}ns, nd$
$SU6$	$3d \rightarrow \varepsilon d$	$4s \rightarrow np$	$3d^{-1}4s^{-1}np$
$SU7$	$4p \rightarrow \varepsilon p$	$3d \rightarrow np, nf$	$3d^{-1}4p^{-1}np, nf$
$SU8$	$4s \rightarrow \varepsilon s$	$3d \rightarrow np, nf$	$3d^{-1}4s^{-1}np, nf$

Процессы нормальной ($SU1-SU4$) и сопряженной ($SU5-SU8$) встряски, соответствующие настоящему исследованию корреляционных сателлитов Кг $3d$ приведены в Таблице 8. Интересно отметить при рассмотрении этой таблицы, что ионные конфигурации $3d^{-1}4s^{-1}np, nf$ и $3d^{-1}4p^{-1}nf$ могут быть сформированы только через механизм сопряженной встряски в то время как конфигурации $3d^{-1}4s^{-1}ns, nd$ могут быть сформированы только посредством нормального механизма встряски. Напротив, конфигурации $3d^{-1}4p^{-1}np, nd$ могут получаться как по нормальному, так и по сопряженному механизму. Как будет показано далее, в некоторых случаях наши рассчитанные поканальные (в зависимости от l) парциальные сечения фотоионизации позволяют идентифицировать наиболее вероятный механизм встряски, даже тогда, когда допускается более одного варианта. Дополнительную информацию может также дать значение параметра анизотропии УРФ.

В эксперименте, связанным с настоящей главой, использовалось плоскополяризованное синхротронное излучение для измерения поляризационно-зависимых фотоэлектронных спектров, охватывающих область корреляционных сателлитов Кг $3d$. Это позволило оценить угловое распределение фотоэлектронов, характеризуемое параметром анизотропии β , и брэнчинги (пропорциональные парциальному сечению фотоионизации) конкретных сателлитных линий. Выбранный диапазон энергий связи допускал появление

сателлитов типа $3d^{-1}4p^{-1}nl$ и $3d^{-1}4s^{-1}nl$. Метод R-матрицы с B-сплайнами [2] использовался для расчета амплитуд фотоионизации для различных сателлитных состояний, что позволило определить структуры, наблюдаемые в экспериментальном спектре. Кроме того, смоделированы параметры анизотропии УРФ, связанные с конкретными сателлитными линиями, как функции энергии фотона.

4.2 Корреляционные сателлитные линии типа $\text{Kr}^+ 3d^{-1}4p^{-1}nl$

Будем моделировать процесс фотоионизации нейтрального криптона из основного состояния:

$$h\nu + \text{Kr}(\alpha_0 J_0^{\pi_0}) \rightarrow \text{Kr}^+(\alpha J^\pi) + e^-(\varepsilon l), \quad (4.1)$$

в электрическом дипольном (E1) приближении. Здесь J_0 и π_0 (J и π) обозначают полный угловой момент и четность основного атомного (конечного ионного) состояния, α_0 (α) представляет собой соответствующий набор квантовых чисел, дополнительно определяющий состояние, εl обозначает энергию ε и орбитальный момент l фотоэлектрона. Согласно дипольным правилам отбора, полный угловой момент и четность конечной системы ($\text{Kr}^+ + e^-$) будут $J_{tot} = 1$ и $\pi_{tot} = -1$, соответственно. Эти две величины являются единственными строгими квантовыми числами конечной системы без учета ядерных степеней свободы.

Для расчета амплитуд фотоионизации процесса (4.1) мы использовали метод R-матрицы, основанный на полурелятивистской версии кода R-матрицы с B-сплайнами (BSR), [2]. Эта версия частично учитывает неортогональность электронных орбиталей, полностью учитывает межканальное взаимодействие и допускает диагонализацию гамильтониана Брейта-Паули. Мы сосредоточимся на особенностях модели, используемой в расчетах процесса (4.1).

Начальное состояние атома криптона, описываемое волновой функцией ψ_0 , было получено с помощью полного самосогласованного хартри-фоковского расчета, [1], конфигурации $[\text{Ar}] 3d^{10}4s^24p^6$. Конечные ионные состояния (пороги) представлены следующим смешанным набором электронных конфигураций

(над кором [Ar]):

$$\begin{aligned}
& 3d^{10}4s^24p^5, 3d^{10}4s^24p^44d, 3d^{10}4s^14p^6, \\
& 3d^94s^24p^6, 3d^94s^24p^5np, 3d^94s^24p^5ns, 3d^94s^24p^5md, \\
& 3d^94s^14p^6np, 3d^94s^14p^6ns, 3d^94s^14p^6md,
\end{aligned} \tag{4.2}$$

где $n = 5 - 7$ и $m = 4 - 5$.

Все конфигурации из набора (4.2) с замкнутой $3d$ -оболочкой имеют одинаковый кор внутренних орбиталей вплоть до $3d$ из независимого самосогласованного расчета конфигурации [Ar] $3d^{10}4s^24p^5$. Состояния с $3d$ -дыркой из набора (4.2) также имеют общий кор, но с внутренними орбиталями до $3d$, взятыми из независимого самосогласованного расчета конфигурации [Ar] $3d^94s^24p^6$.

В наборе конфигураций (4.2), из-за учета брейт-паулевского взаимодействия, все возможные LS-термы расщеплены по энергии для полных моментов $J = 1/2; 3/2; 5/2$, в результате чего получается 244 LSJ-состояния ионов (порогов). Для конечной системы ($\text{Kr}^+ + e^-$) мы используем схему jK-связи между остаточным ионом и фотоэлектроном [128], в которой ионный угловой момент сначала соединяется с орбитальным моментом фотоэлектрона в промежуточный импульс $\mathbf{K} = \mathbf{J}_f + \mathbf{l}$, а затем добавляется спин электрона, в результате чего полный угловой момент канала $\mathbf{J}_{tot} = \mathbf{K} + \mathbf{s}$. При указанном выше наборе состояний Kr^+ это приводит к 627 каналам фотоионизации, удовлетворяющим правилам дипольного отбора.

Полное сечение фотоионизации для данной энергии фотонов $h\nu$ представляет собой сумму парциальных (поканальных) сечений ионизации σ_j :

$$\sigma_{tot}(h\nu) = \sum_{j=1}^{N_{ch}} \sigma_j(h\nu), \tag{4.3}$$

где $N_{ch} = 627$ – полное число каналов фотоионизации.

Для моделирования фотоэлектронных спектров, наблюдаемых в эксперименте, построим функцию:

$$f_{PES}(\varepsilon) = \sum_i P_i(h\nu) \cdot \exp \left[-\frac{(\varepsilon + I_i - h\nu)^2}{\Gamma^2(h\nu)} \right], \tag{4.4}$$

где $P_i(h\nu) = \frac{\sigma_i(h\nu)}{\sigma_{tot}(h\nu)}$ – относительный вклад ионизации нейтрального криптона в конкретное ионное состояние i в полное сечение фотоионизации σ_{tot} при

энергии фотона $h\nu$, I_i – энергия ионизации ионного состояния i относительно основного состояния нейтрального криптона, $\Gamma(h\nu)$ – полное экспериментальное разрешение для энергии фотона $h\nu$.

После построения функции (4.4) амплитуда наиболее интенсивного пика в теоретическом спектре (он будет обозначен пиком I, см. обсуждения ниже) масштабируется до высоты соответствующего пика в экспериментальном спектре. Все остальные пики в теоретическом спектре далее масштабируются с тем же коэффициентом. Такой подход позволяет наиболее простым способом сравнивать теоретические и экспериментальные спектры.

На рисунке 4.1 показано рассчитанное полное сечение фотоионизации атома криптона, полученное суммированием по всем каналам ионизации, в диапазоне энергий фотонов 80 – 230 эВ. Резкие структуры, предсказанная при энергиях ниже 100 эВ, возникают из-за ридберговской автоионизационной серии $3d^{-1}np$ ($n = 4, 5, \dots, \infty$), сходящейся к порогам ионизации M_4 и M_5 -оболочек, экспериментальные значения которых 95.05 и 93.81 эВ, соответственно [100]. Для сравнения, энергии ионизации, полученные в настоящих расчётах методом Хартри-Фока, для этих двух орбиталей составляют 94.71 и 93.42 эВ, соответственно. Две полосы узких и интенсивных, близко расположенных особенностей спектра при более высоких энергиях обусловлены $3d^{-1}4p^{-1}nl$ и $3d^{-1}4s^{-1}nl$ автоионизационными состояниями «встряски». Расчитанное сечение в областях, свободных от резонансов, хорошо согласуется с известными экспериментальными измерениями [126; 129–131]. Узость и высокая интенсивность резонансов обусловлены ограниченным базисным набором, используемым в расчетах методом R-матрицы. Однако, хотя в расчетах не учитываются основные каналы распада этих резонансов, это упущение практически не влияет на полные и парциальные сечения в нерезонансных областях энергий.

Разница между результатами в формах длины и скорости в настоящих расчетах находится в среднем на уровне 2-10% (в зависимости от рассматриваемого канала). Поскольку матричные элементы в форме скорости зависят в основном от радиальной части волновых функций при малых расстояниях, а в форме длины — при больших, а рассматриваемые процессы в основном связаны с внешними оболочками криптона ($3d$ и выше), мы считаем результаты в форме длины более правильными и точными. Поэтому далее будут приведены только результаты в форме длины.

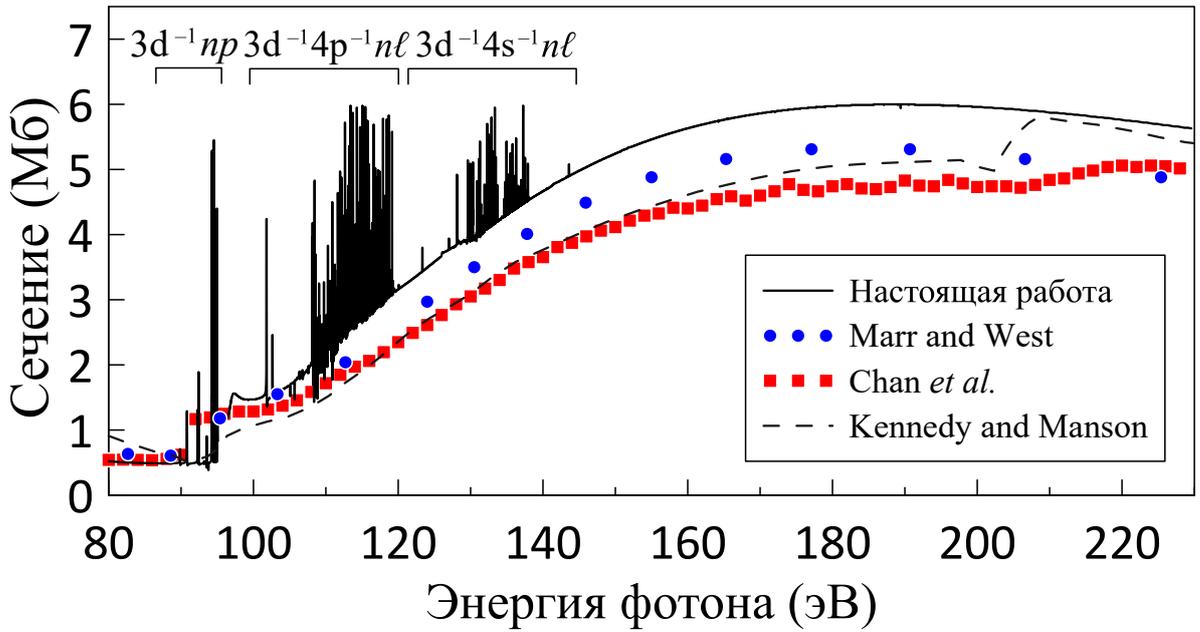


Рисунок 4.1 — Полное сечение фотоионизации атома криптона. Сплошная черная кривая - расчеты методом R-матрицы в рамках настоящей работы; пунктирная черная кривая - теоретические результаты [132]; красные квадраты - экспериментальные данные [131]; синие кружки - экспериментальные данные [129]. Группы автоионизационных резонансов в Kr и Kr⁺ указаны в верхней части рисунка.

Экспериментальный спектр фотоэлектронов под магическим углом, полученный из поляризационно-зависимых спектров в области состояний $3d^{-1}4p^{-1}nl$, зарегистрированных при энергии фотона 190 эВ, представлен на рисунке 4.2 вместе с теоретически смоделированным спектром при той же энергии. В последнем спектре к энергиям связи Хартри-Фока было добавлено 0.6 эВ, чтобы улучшить соответствие между экспериментальным и теоретическим положениями пиков. Рассчитанные энергии связи после добавления 0.6 эВ приведены в Таблице 9. Рассчитанный спектр фотоэлектронов свернут с функцией (4.4), представляющей комбинированное экспериментальное разрешение электронного спектрометра и монохроматора при определенной энергии фотона. Таким образом были получены теоретические спектры при энергиях фотонов 163, 175, 180, 190 и 200 эВ. Относительные пиковые интенсивности практически не зависят от энергии фотонов, что соответствует экспериментальным результатам. Поэтому обсуждение спектров будет проводиться только для смоделированных при 190 эВ.

Согласно нашим теоретическим результатам, структура, наблюдаемая в области энергий связи $\sim 110 - 122$ эВ, обусловлена $3d^{-1}4p^{-1}nl$ ($l = s, p, d$) со-

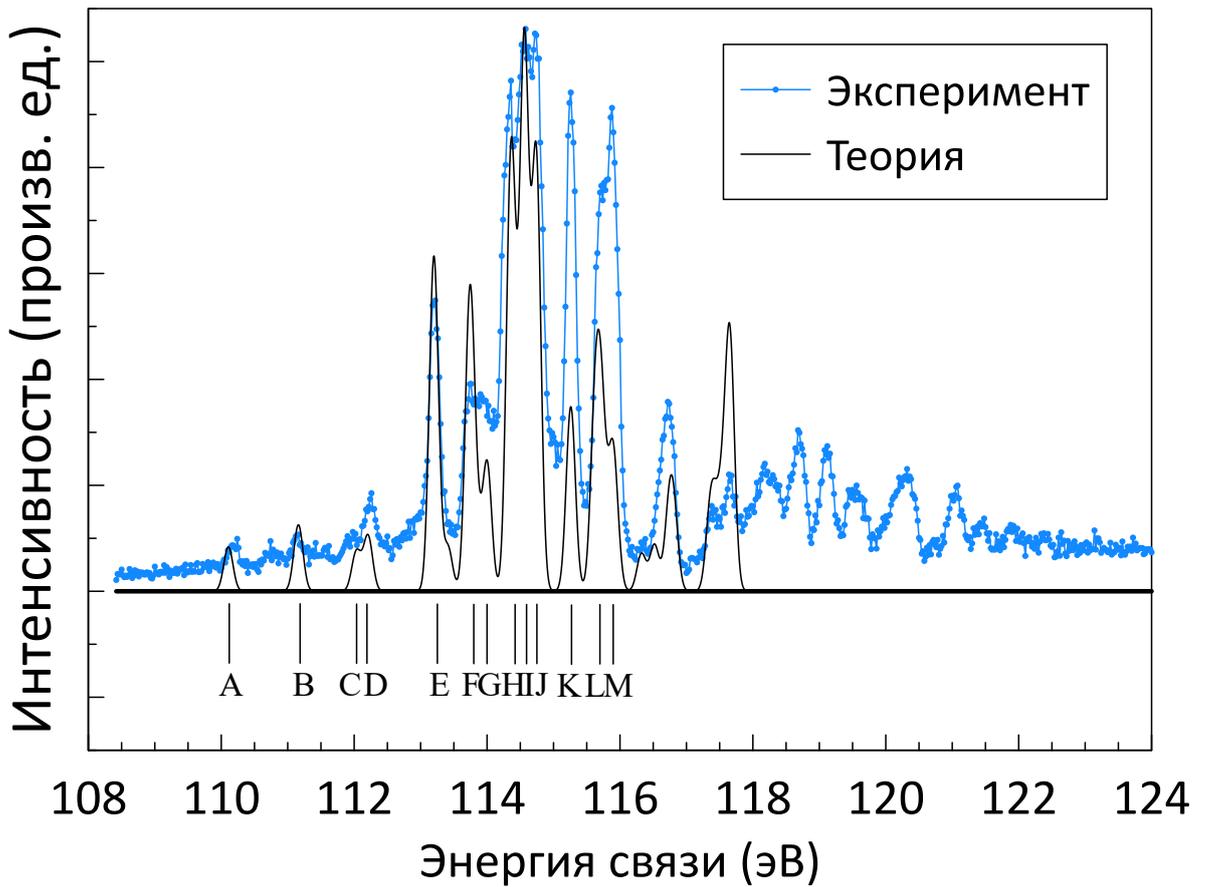


Рисунок 4.2 — Спектр фотоэлектронов под магическим углом, полученный из поляризационно-зависимых спектров, зарегистрированных при энергии фотона 190 эВ, вместе со смоделированным спектром в области энергий связи, соответствующей состояниям $3d^{-1}4p^{-1}nl$.

стояниями, а в области $\sim 124 - 132$ эВ — $3d^{-1}4s^{-1}nl$ ($l = s, p, d$) состояниями. Последние состояния будут обсуждаться в подразделе 4.3, но обратим внимание, что результаты настоящих расчетов предлагают новую интерпретацию структуры при энергии около 126 эВ, где они показывают важность $3d^9 4s^1 4p^6 4d$ и $3d^9 4s^1 4p^6 5p$ конфигураций, в дополнение к $3d^9 4s^1 4p^6 5s$. Идентификация, предложенная в [125], включает только последний тип. Идентификации пиков, связанных с состояниями $3d^{-1}4p^{-1}nl$, приведены в Таблице 9. Для каждого пика указаны ведущая электронная конфигурация и терм. Настоящие расчеты показывают, что ведущей конфигурацией, связанной с пиком J, при энергии связи ~ 114.8 эВ является $3d^9 4s^2 4p^5 (^1P) 5p [^2D_{3/2}]$, что проясняет раннюю неоднозначность между $4d$ или $5p$, указанную в [126]. Кроме того, идентификация пика M с энергией связи ~ 115.90 эВ соответствует по нашим расчетам конфигурации $3d^9 4s^2 4p^5 (^1P) 5p [^2P_{3/2}]$ в отличие от предлагаемых $6s$ или $6p$ по [126].

Таблица 9 — Идентификация фотоэлектронных пиков, проявляющихся в смоделированных спектрах, охватывающих корреляционные сателлиты Kr^+ типа $3d^9 4s^2 4p^5 nl$. Для каждого пика указана ведущая электронная конфигурация и терм. Первая скобка указывает на терм электронного состояния $3d^9 4p$, а в квадратных скобках указан терм с полным моментом электронной конфигурации J . Рассчитанные энергии связи (binding energies – BE) после добавления 0.6 эВ приведены в последнем столбце.

Обозначение пика	Идентификация	Процент ведущей конфигурации	Теоретическая BE, эВ
A	$3d^9 4s^2 4p^5 ({}^3D) 5s [{}^2D_{3/2}]$	46%	110.13
B	$3d^9 4s^2 4p^5 ({}^3P) 5s [{}^2P_{3/2}]$	64%	111.17
C	$3d^9 4s^2 4p^5 ({}^1P) 5s [{}^2P_{1/2}]$	60%	112.05
D	$3d^9 4s^2 4p^5 ({}^3D) 5p [{}^2D_{5/2}]$	70%	112.22
E	$3d^9 4s^2 4p^5 ({}^3D) 5p [{}^2F_{5/2}]$	58%	113.20
F	$3d^9 4s^2 4p^5 ({}^3P) 5p [{}^2P_{3/2}]$	58%	113.76
G	$3d^9 4s^2 4p^5 ({}^3F) 5p [{}^2F_{5/2}]$	50%	114.01
H	$3d^9 4s^2 4p^5 ({}^3F) 4d [{}^2P_{3/2}]$	26%	114.42
I	$3d^9 4s^2 4p^5 ({}^1F) 5p [{}^2D_{5/2}]$	50%	114.59
J	$3d^9 4s^2 4p^5 ({}^1P) 5p [{}^2D_{3/2}]$	49%	114.75
K	$3d^9 4s^2 4p^5 ({}^1D) 6p [{}^2D_{5/2}]$	62%	115.28
L	$3d^9 4s^2 4p^5 ({}^3D) 6p [{}^2D_{5/2}]$	83%	115.69
M	$3d^9 4s^2 4p^5 ({}^1P) 5p [{}^2P_{3/2}]$	73%	115.90

Область энергий связи 118-122 эВ охватывает многочисленные близко расположенные и сильно смешанные состояния, а именно $3d^9 4s^2 4p^5 nl$ ($l = d, f; n = 5, 6, \dots$). Каждое из этих состояний содержит множество LSJ-уровней. Из-за вычислительных ограничений эта область исключена из настоящего анализа.

Прежде чем перейти к обсуждению сателлитных линий, продемонстрируем на рисунке 4.3 компиляцию результатов для параметров анизотропии УРФ β для ионизации $3d_{5/2}$ и $3d_{3/2}$ оболочек криптона, образующих основные линии спектра, вместе с полученными в рамках настоящей работы значениями.

Энергетическая зависимость экспериментальных β -параметров, полученных на МАХ IV, с учётом спин-орбитального расщепления аналогична зависимости для неразрешенного спин-орбитально β -параметра, описанного

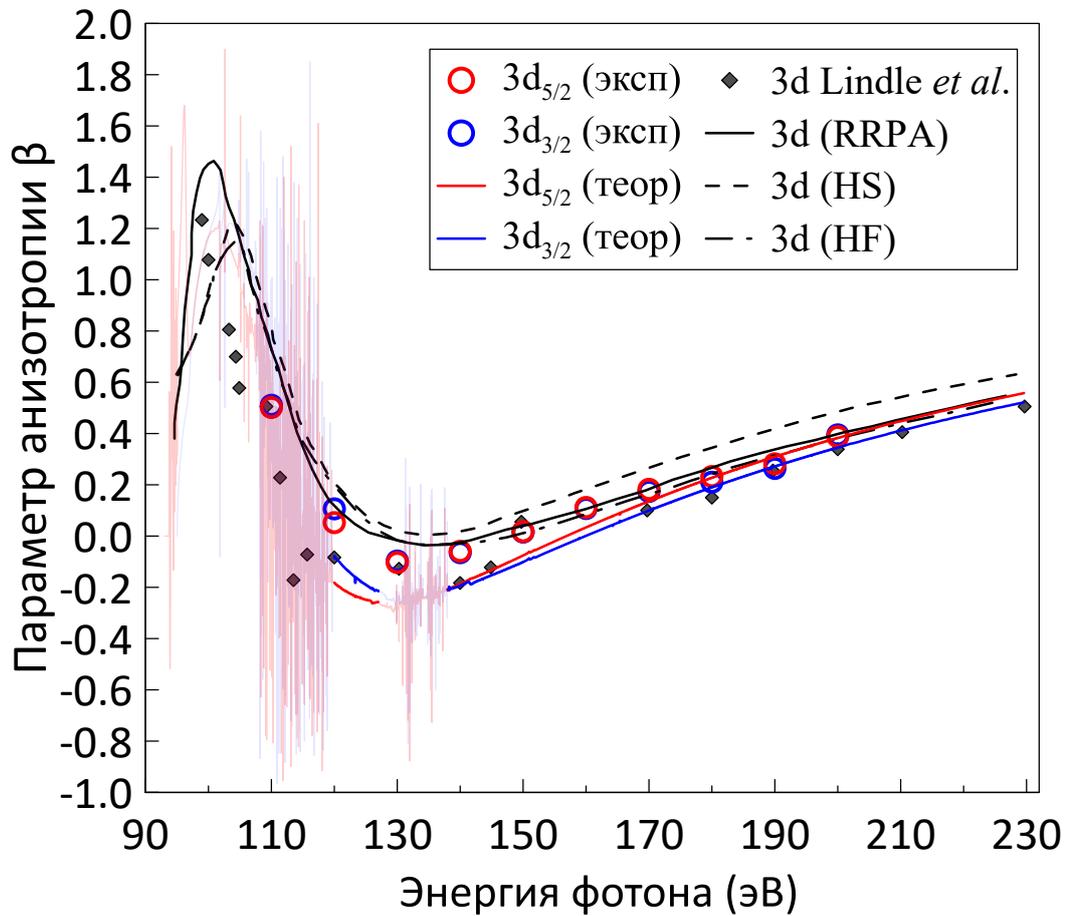


Рисунок 4.3 — Параметры анизотропии УРФ при ионизации $3d_{5/2}$ и $3d_{3/2}$ оболочек, образующих основные линии спектра. Сплошные красные и синие кривые — расчеты методом R-матрицы в рамках настоящей работы для Kr $3d_{5/2}$ и $3d_{3/2}$, соответственно. Другие кривые: приближение релятивистской случайной фазы (relativistic random-phase approximation – RRPA) из [133] (сплошная черная кривая); расчет методом Хартри-Слэтера (HS) из [134] (штриховая черная кривая); расчет методом Хартри-Фока (HF) из [132] (черная штрихпунктирная кривая). Экспериментальные данные: с синхротрона MAX IV, связанного с настоящей работой (красные и синие пустые кружки для Kr $3d_{5/2}$ и $3d_{3/2}$, соответственно); из [124] (черные ромбы). Все изображенные теоретические результаты представлены в форме длины. Для наглядности теоретические результаты в областях сильного влияния автоионизации нанесены более светло.

Таблица 10 — Диапазоны энергий связи ВЕ (с учетом экспериментальной ширины пика), используемые для анализа корреляционных спутеллитных линий Kr^+ типа $3d^{-1}4p^{-1}nl$.

Пик	Диапазон ВЕ, эВ
Е	113.00 – 113.42
F	113.56 – 113.79
G	113.79 – 114.12
H	114.12 – 114.48
I	114.48 – 114.65
J	114.65 – 115.00
K	115.12 – 115.42
L	115.52 – 115.79
M	115.79 – 116.10

в [124]. Смоделированные в настоящей работе теоретические β -параметры хорошо согласуются с обоими наборами экспериментальных данных. Если сравнить с теоретическими результатами других авторов, то наши расчетные кривые находятся качественно ближе к значениям, приведенным в [124], особенно в области минимума около ~ 130 эВ. Однако, наиболее значимым результатом, полученным в рамках настоящих R-матричных расчетов, является демонстрация энергетических зависимостей β -параметров с учетом спин-орбитального расщепления, соответствующих Kr^+ $(3d_{5/2})^{-1}$ и $(3d_{3/2})^{-1}$ ионным состояниям. Зависимости этих рассчитанных β -параметров от энергии фотонов согласуются с экспериментальными результатами на МАХ IV. В частности, в области энергий фотонов ниже глобального минимума расчетный β -параметр для компоненты $3d_{5/2}$ несколько ниже, чем для $3d_{3/2}$, в соответствии с экспериментом, в то время как при энергиях фотонов выше 130 эВ этот порядок меняется на противоположный (т.е. становится $\beta_{5/2} > \beta_{3/2}$), что опять же согласуется с экспериментом.

Поляризационно-зависимые фотоэлектронные спектры были обработаны для получения β -параметров и брэнчингов для наиболее заметных корреляционных спутеллитов типа $3d^{-1}4p^{-1}nl$, а именно тех, которые обозначены буквами Е-М на рисунке 4.2 и в Таблице 9. Диапазоны энергий связи, использованные для этих спутеллитов, приведены в Таблице 10. Брэнчинг для конкретной спутеллитной линии при определенной энергии фотона определяется как интен-

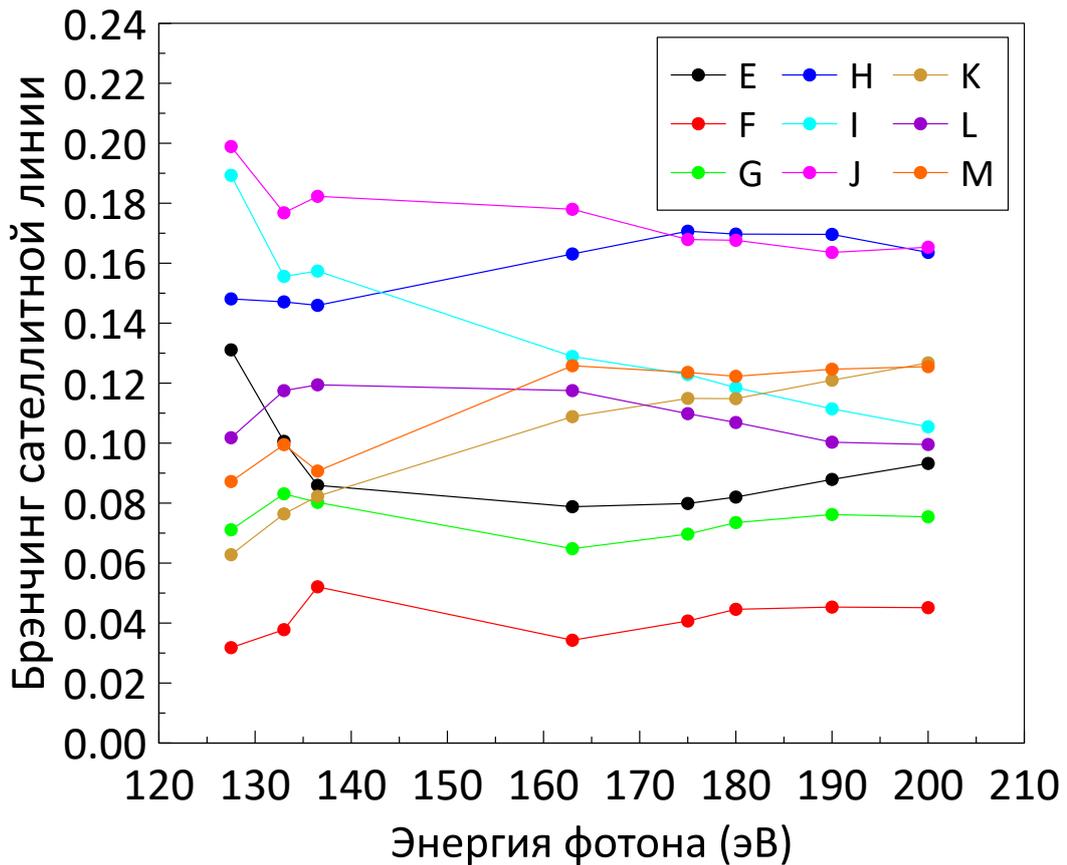


Рисунок 4.4 — Экспериментально измеренные брэнчинги для корреляционных сателлитов типа $3d^{-1}4p^{-1}nl$. Обозначения пиков в легенде соответствуют указанным на рисунке 4.2 и в Таблице 9.

сивность в пике этой линии, деленная на сумму интенсивностей во всех (E-M) линиях. Таким образом, при каждой энергии фотона все брэнчинги в сумме дают единицу. На рисунке 4.4 показано, что брэнчинги сателлитных линий остаются приблизительно постоянными в зависимости от энергии фотонов – это ещё раз подтверждает достаточность рассмотрения фотоэлектронных спектров, смоделированных только при одной энергии фотона (в данном случае – 190 эВ).

Рассмотрим сначала общую зависимость β -параметров от энергии фотонов, связанных с сателлитными линиями E-M, представленную на рисунке 4.5. Теоретические результаты, показанные на этом рисунке, соответствуют несвернутым с экспериментальными параметрами данным. Из-за этого для энергий ниже ~ 140 эВ на смоделированных кривых обнаруживаются многочисленные узкие резонансы, обусловленные автоионизацией. В целом рассчитанные β -параметры хорошо согласуются с экспериментальными значениями. Средняя энергия связи сателлитных пиков E-M (~ 115 эВ) примерно на 20 эВ выше, чем у основных линий. С учетом этого сдвига энергий связи β -параметры основ-

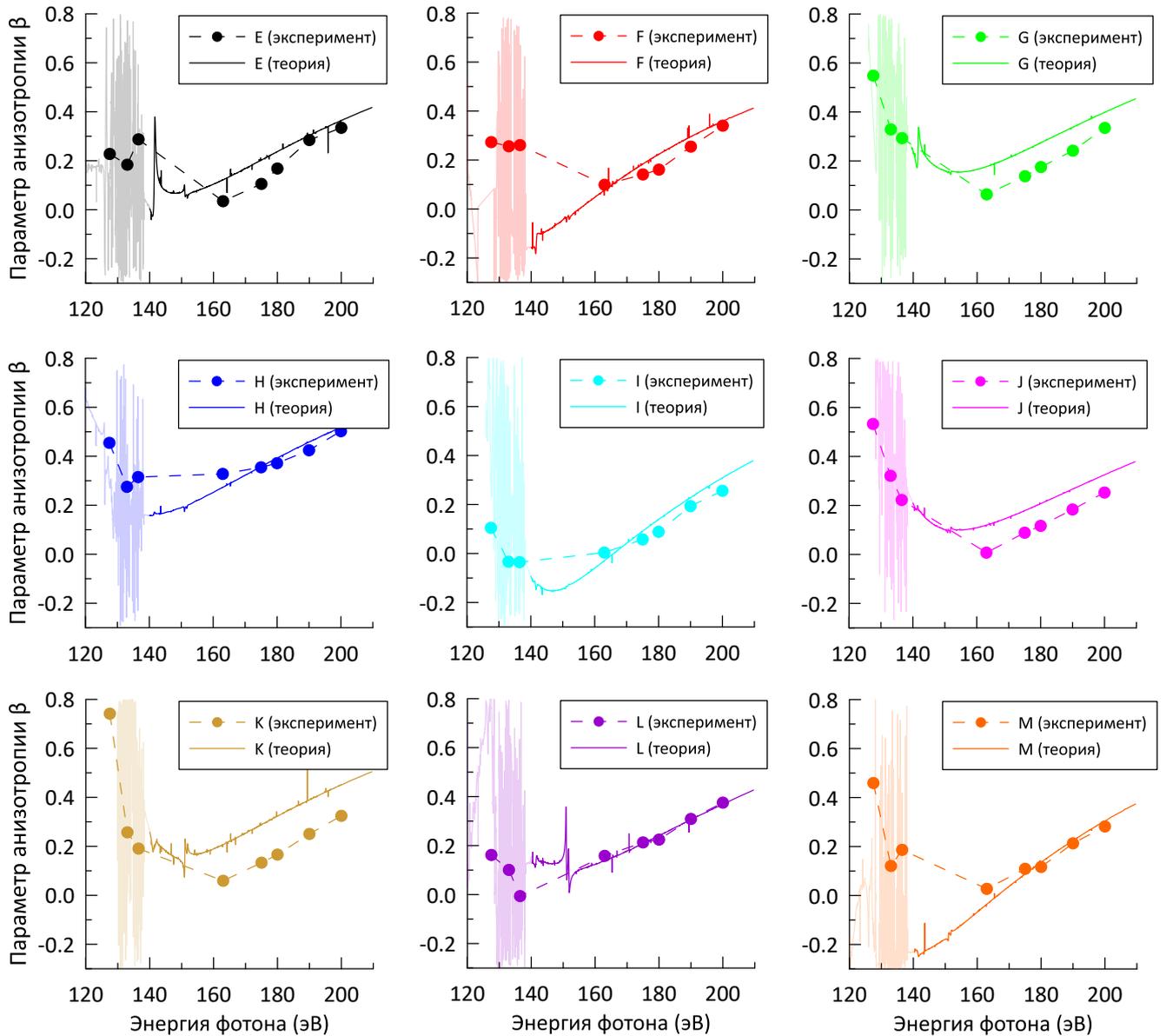


Рисунок 4.5 — Параметры анизотропии УРФ, связанные с спутничными линиями E-M (см. Таблицу 9). Для наглядности теоретические результаты в областях сильного влияния автоионизации нанесены более светло.

ных линий и пиков E-M проходят через минимум при кинетической энергии $\sim 35-45$ эВ. Поэтому параметры анизотропии основных линий имеют энергетическую зависимость, подобную связанной с пиками встряски. Такая зависимость ожидается от спутников, получающих свою интенсивность из внутренних корреляций. Хотя β -параметры для пиков E-M в целом демонстрируют такую же зависимость от энергии, что и основная линия, отдельные β -параметры имеют некоторые существенные различия, и это мы будем обсуждать далее в связи с пиками H-M.

На рисунке 4.6 представлены спектры фотоэлектронов под магическим углом и параметры анизотропии β , полученные при энергиях фотонов 127.5, 163 и 190 эВ, в зависимости от энергии связи. Эти графики иллюстрируют, как значения параметра β зависят от конкретного пика. Примечательно, что для соседних пиков Н, I и J значение β , связанное с пиком Н, всегда существенно выше, чем для пика I. Также значение β для пика L заметно отличается от пика М. Согласно Таблице 8, пики I и J могут быть сформированы в результате процесса $SU1$, который является процессом нормальной встряски, или в результате процесса $SU7$, который представляет собой процесс сопряженной встряски. Как будет показано ниже при обсуждении парциальных сечений фотоионизации, пики I и J возникают главным образом в результате процесса нормальной встряски. Напротив, пик Н может возникнуть в результате процесса как нормальной $SU3$, так и сопряженной $SU5$ встряски. Пики L и М являются результатом, главным образом, нормального механизма встряски, однако значения β , связанные с этими двумя пиками, существенно различаются.

Хотя пики А и В довольно слабые (см. рисунок 4.2), поляризационно-зависимые спектры (см. рисунок 4.7) показывают, что интенсивность пиков А и В при $\theta = 0^\circ$ примерно такая же, как в соответствующих пиках в спектре при $\theta = 90^\circ$. Таким образом, угловое распределение фотоэлектронов, связанное с каждым из этих пиков, примерно изотропно, что соответствует $\beta \sim 0$. Как будет показано ниже, это наблюдение согласуется с нашими теоретическими предсказаниями, указывающими на то, что пики А и В возникают главным образом в результате процесса сопряженной встряски, а именно процесса $SU5$. Пик С, который также главным образом связан с процессом сопряженной встряски, в некоторой степени перекрывается с пиком D, возникающим в основном в результате процесса нормальной встряски.

Чтобы различить нормальный и сопряженный механизмы встряски, необходимо изучить угловые моменты l фотоэлектронов для каждого механизма (Таблица 8) и сравнить их с рассчитанными вкладами для разных l (каналы фотоионизации) при заданной конфигурации остаточного иона. Эти вклады, зависящие от l , могут быть извлечены из наших расчетов методом R-матрицы, а сравнение вкладов для конкретной ионной конфигурации может позволить определить доминирующий механизм образования сателлита.

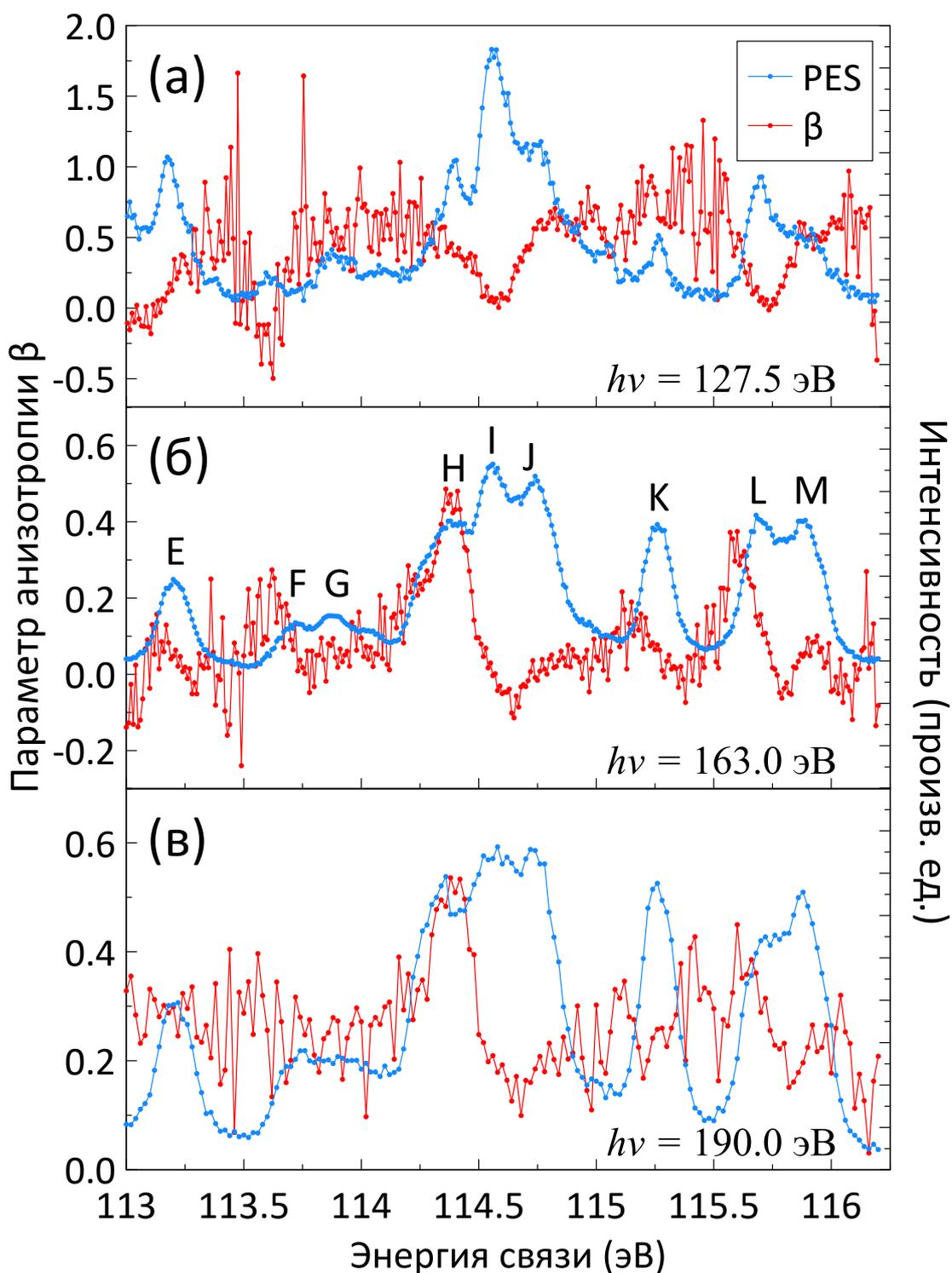


Рисунок 4.6 — Фотоэлектронные спектры под магическим углом (PES) и параметры анизотропии β , полученные при энергиях фотонов 127.5 эВ (а), 163 эВ (б) и 190 эВ (в) в зависимости от энергии связи. Обозначения пиков соответствуют приведенным в Таблице 9. Левая ось относится к параметрам анизотропии, а правая ось относится к интенсивности фотоэлектронных линий.

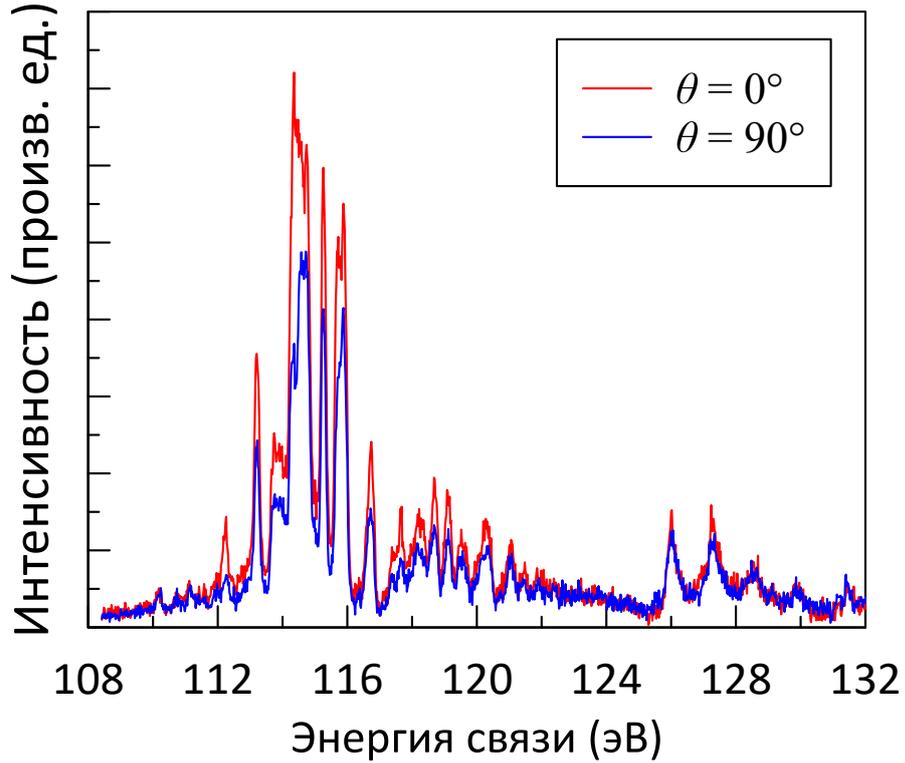


Рисунок 4.7 — Поляризационно-зависимые фотоэлектронные спектры, зарегистрированные при $h\nu = 190$ эВ, с плоскостью поляризации, расположенной параллельно ($\theta = 0^\circ$) и перпендикулярно ($\theta = 90^\circ$) к оси приема электронов анализатора.

В настоящей работе для описания процесса фотоионизации (4.1) принята схема jK-связи между фотоэлектроном и остаточным ионом:

$$\mathbf{J} + \mathbf{l} = \mathbf{K}; \mathbf{K} + 1/2 = \mathbf{J}(\text{Kr}^+ + e^-)$$

$$\mathbf{J}(\text{Kr}^+ + e^-) = \mathbf{J}_0 + \mathbf{J}(\gamma) = \mathbf{0} + \mathbf{1} = \mathbf{1}.$$

Закон сохранения четности также должен быть удовлетворен:

$$\pi_0 \cdot \pi(\gamma) = \pi \cdot (-1)^l.$$

Рассмотрим подробно вероятные механизмы процессов встряски при образовании корреляционных сателлитов. Доминирующей конфигурацией, дающей вклад в пик А, является $3d^9 4s^2 4p^5(^3D) 5s[{}^2D_{3/2}]$ (Таблица 9). Значит $\mathbf{J}(\text{ион}) = 3/2$. В качестве примера выведем все квантовые числа, связанные с формированием пика А. Поскольку $\mathbf{K} + 1/2 = \mathbf{1}$, возможны два допустимых значения для \mathbf{K} : $1/2$ и $3/2$. После этого условие $\mathbf{J}(\text{ион}) + \mathbf{l}(\text{электрон}) = \mathbf{K}$ приводит к двум соотношениям: $3/2 + \mathbf{l} = 1/2$ и $3/2 + \mathbf{l} = 3/2$. Это приводит к $\mathbf{l} = 1; 2$

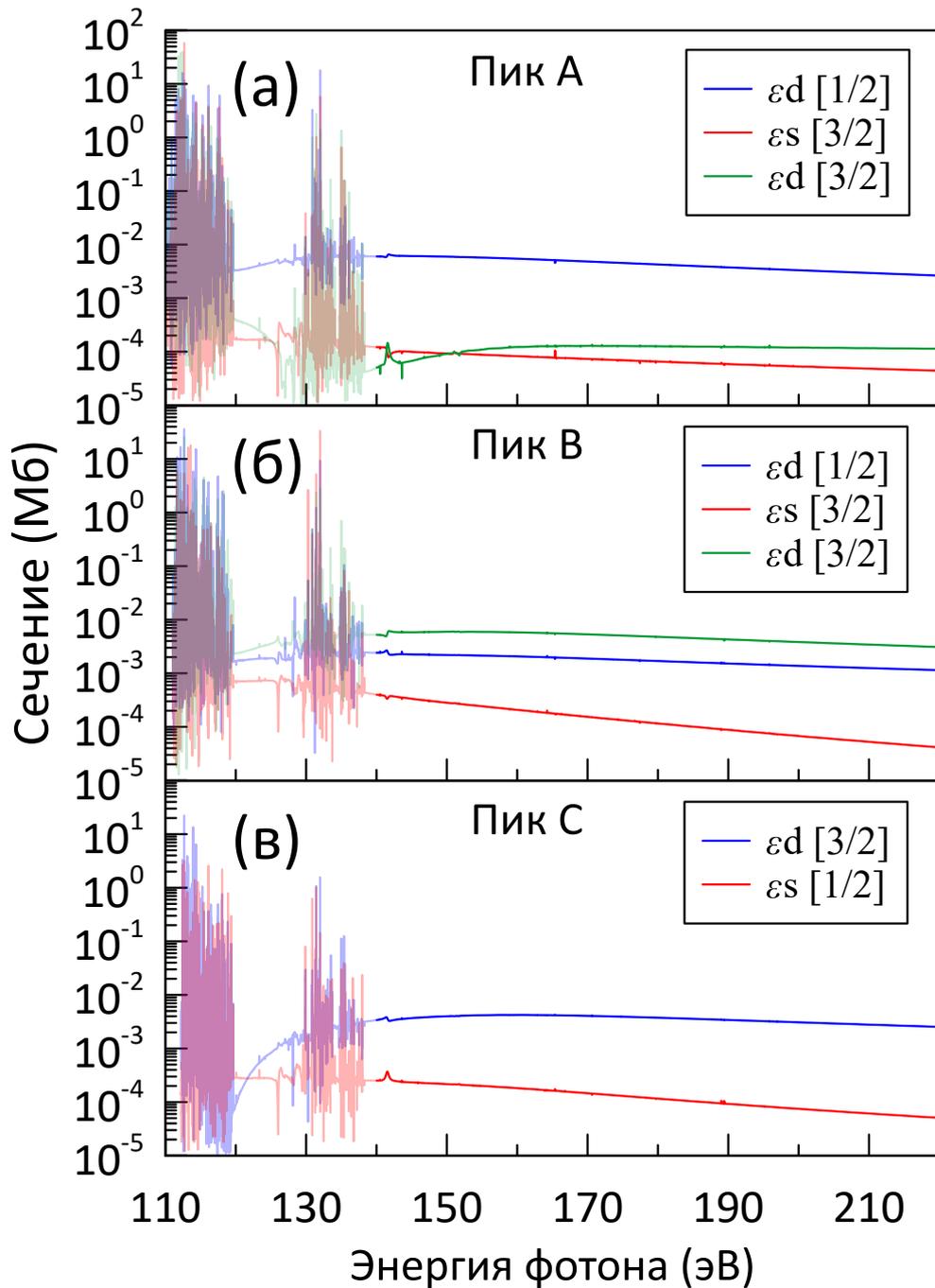


Рисунок 4.8 — Парциальные сечения фотоионизации для пика А (а), пика В (б) и пика С (в). Для наглядности теоретические результаты в областях сильного влияния автоионизации нанесены более светло.

для $K = 1/2$ и $l = 0; 1; 2; 3$ для $K = 3/2$. По закону сохранения четности пик А может быть связан только с четными l -волнами. Таким образом, по схеме jK -связи мы имеем 3 типа фотоэлектронных волн (которые в дальнейшем будем обозначать как $\epsilon l [K]$): $\epsilon d [1/2]$; $\epsilon s [3/2]$; $\epsilon d [3/2]$. Эти три парциальных сечения фотоионизации показаны на рисунке 4.8(а).

На этом этапе важно четко различать теоретическую модель, в которой одно изолированное состояние с определенной конфигурацией связано с конкретным пиком, и модель, используемую в настоящих расчетах методом R-матрицы. В модели невзаимодействующих состояний доминирующая конфигурация $3d^9 4s^2 4p^5(^3D)5s[{}^2D_{3/2}]$ пика А (Таблица 9) будет давать строго d -волну в континууме через механизм сопряженной встряски $SU5$. Однако, расчеты методом R-матрицы основаны на модели, в которой все состояния являются смешанными. Наши результаты показывают, что лидирующая конфигурация для пика А имеет процент ведущей конфигурации 46%, но помимо этого вклада в данное состояние вносятся и другие примеси со значительным вкладом: $3d^9 4s^2 4p^5(^1D)4d[{}^2D_{3/2}] - 16\%$; $3d^9 4s^2 4p^5(^3P)5s[{}^2P_{3/2}] - 11\%$; $3d^9 4s^2 4p^5(^1P)5s[{}^2P_{3/2}] - 10\%$ + другие состояния с меньшими коэффициентами.

Таким образом, мы имеем 16% примеси состояния $3d^9 4s^2 4p^5(^1D)4d[{}^2D_{3/2}]$ к ведущей конфигурации пика А, а это электронное состояние могло образоваться либо по механизму сопряженной встряски (опять же с d -волной в континууме), либо по механизму нормальной встряски (с d - и s -континуумами). Возможность образования s -волн примесными состояниями объясняет наличие вклада $\epsilon s [3/2]$ в l -зависимые парциальные сечения фотоионизации для пика А. Поскольку вклад $\epsilon s [3/2]$ на два порядка меньше, чем вклад $\epsilon d [1/2]$, и s -волна может быть создана только за счет нормальной встряски, мы можем заключить, что пик А возникает преимущественно за счет процесса сопряженной встряски.

Дополнительным свидетельством в пользу того, что механизм образования пика А представляет собой процесс сопряженной встряски, является вычисленный нами β -параметр (рисунок 4.9(а)). Теоретический параметр анизотропии для пика А близок к нулю при 190 эВ, что соответствует экспериментальному результату.

Для пика В все квантовые числа такие же, как и для пика А. Это позволяет сделать аналогичные выводы о механизме формирования и энергетической зависимости параметра анизотропии для пика В. Детали теоретического моделирования для пика В приведены на рисунках 4.8(б) и 4.9(б).

Для пика С ($3d^9 4s^2 4p^5(^1P)5s[{}^2P_{1/2}]$) мы имеем 2 типа волн в непрерывном спектре: $\epsilon s [1/2]$ и $\epsilon d [3/2]$. На рисунке 4.8(в) видно, что в формировании пика С доминирует d -волна. Следовательно, пик С формируется по механизму сопряженной встряски.

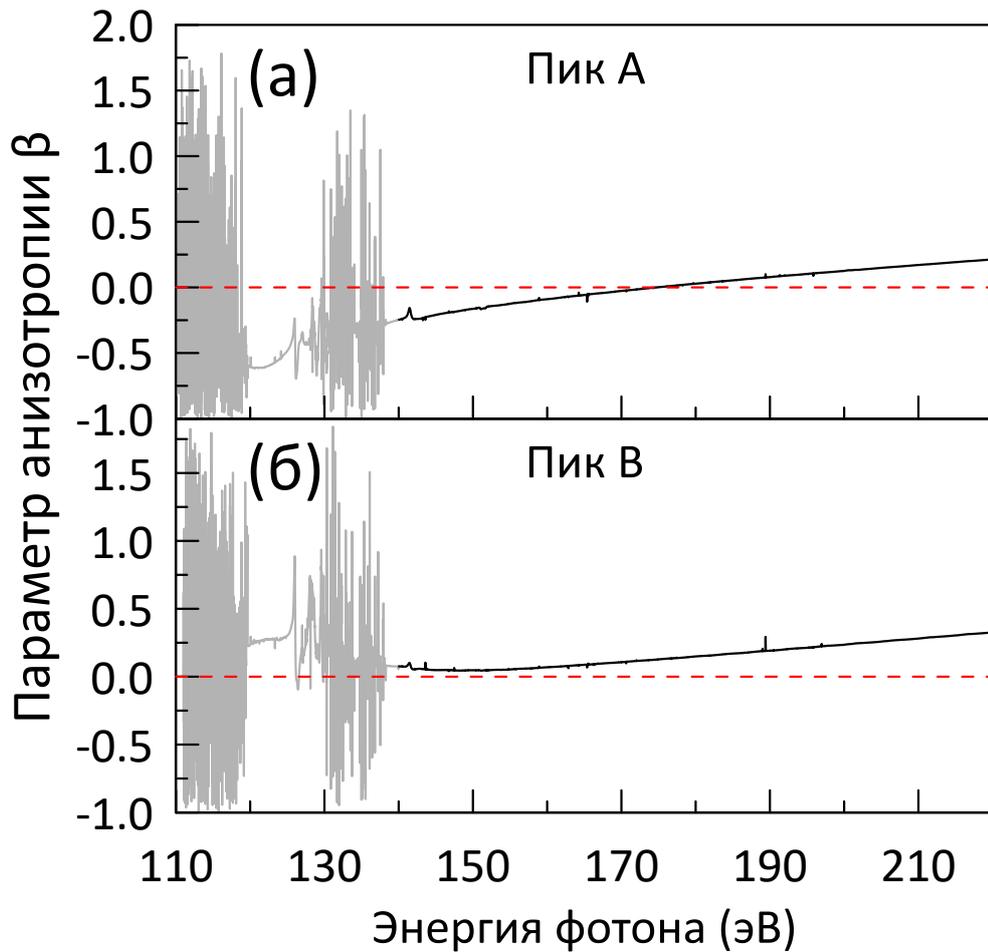


Рисунок 4.9 — Расчетные параметры анизотропии УРФ для пика А (а) и пика В (б). Для наглядности теоретические результаты в областях сильного влияния автоионизации нанесены более светло. Пунктирная красная линия показывает значение $\beta = 0$.

Для пика D ($3d^9 4s^2 4p^5 ({}^3D) 5p [{}^2D_{5/2}]$) возможны 3 типа непрерывного спектра: $\epsilon f [1/2]$; $\epsilon p [3/2]$ и $\epsilon f [3/2]$. Нормальный $SU1$ и сопряженный $SU7$ механизмы встряски способствуют формированию пика D, но из механизмов встряски можно сделать вывод, что f -волна связана только с нормальным процессом. Для p -волн ситуация менее ясна, поскольку в методе R-матрицы можно различать только разные значения l электронов, а не механизм их образования. Поэтому вклады сечений для p -волн дают информацию о кумулятивном влиянии нормального и сопряженного механизмов встряски. Однако, сечения фотоионизации, зависящие от l (рисунок 4.10(а)), показывают, что вклад f -волн в ~ 10 раз превышает вклад p -волны в области энергий фотонов более 140 эВ (актуальной для связанного с настоящей работой эксперимента). Таким образом, можно сделать вывод, что пик D формируется преимущественно за счет механизма нормальной встряски.

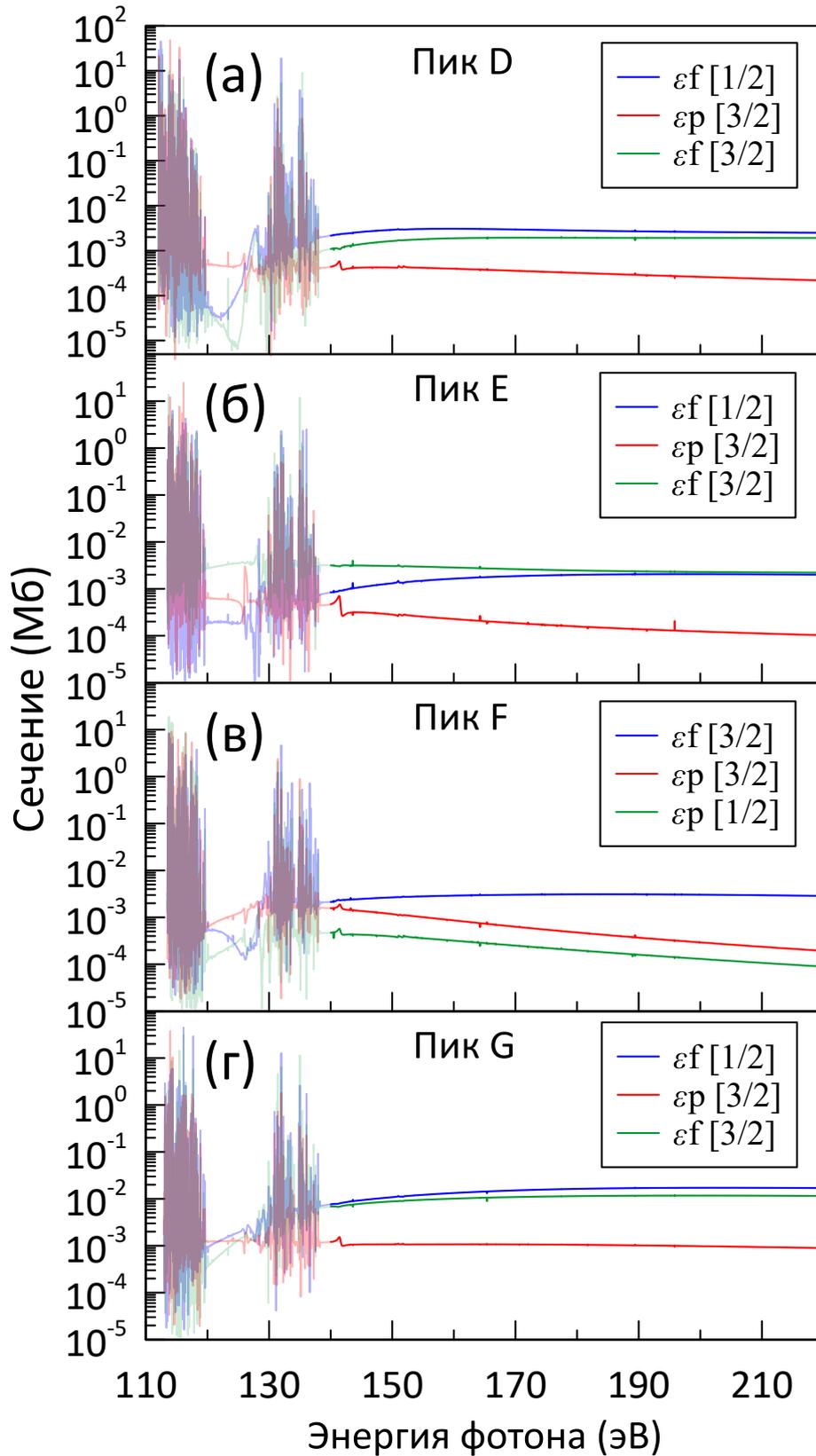


Рисунок 4.10 — Парциальные сечения фотоионизации для пика D (а), пика E (б), пика F (в) и пика G (г). Для наглядности теоретические результаты в областях сильного влияния автоионизации нанесены более светло.

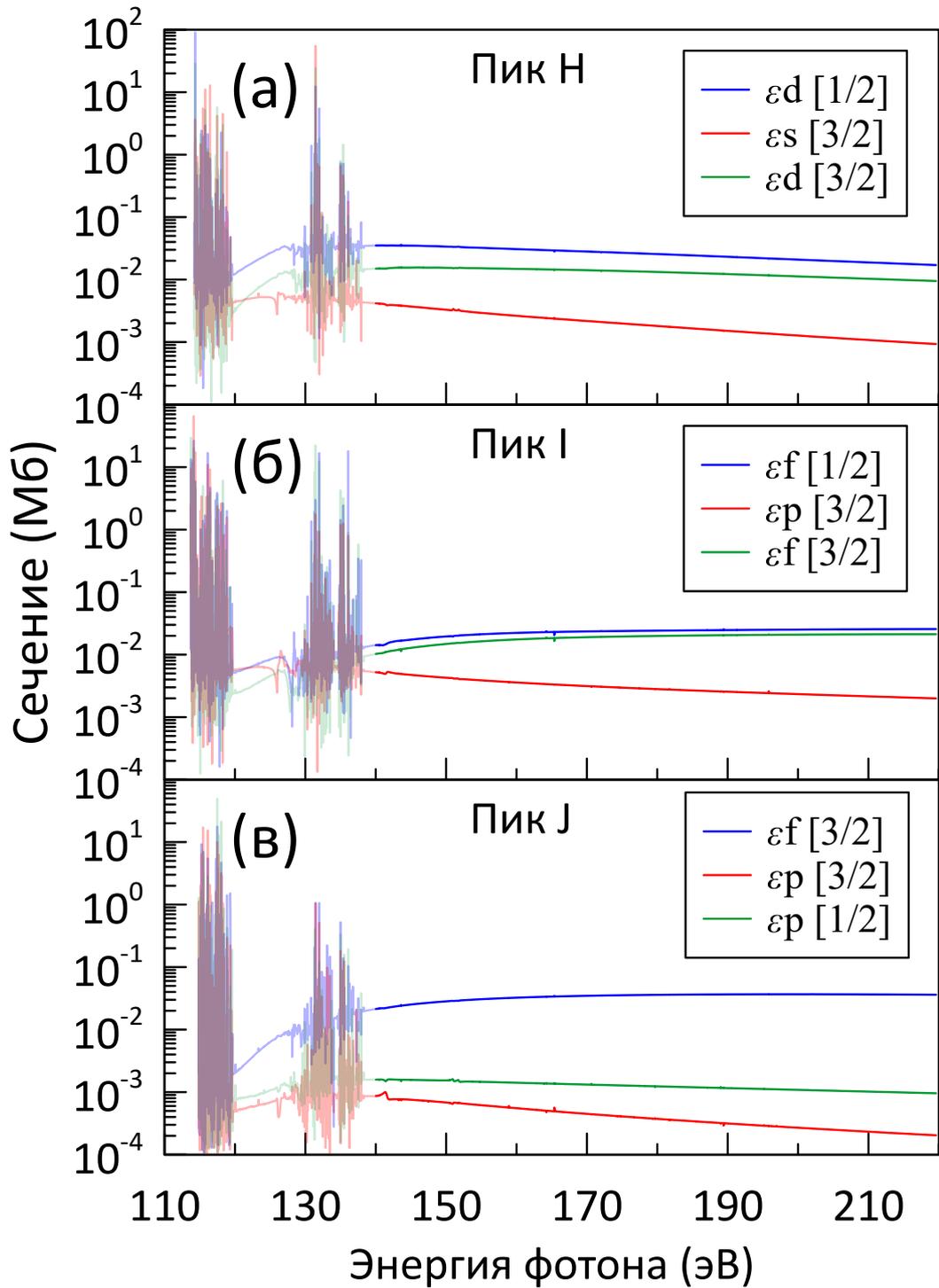


Рисунок 4.11 — Парциальные сечения фотоионизации для пика H (а), пика I (б) и пика J (в). Для наглядности теоретические результаты в областях сильного влияния автоионизации нанесены более светло.

Для пика Е все квантовые числа такие же, как и для пика Д. Поэтому механизм образования пика Е представляет собой процесс нормальной встряски. Детали теоретического моделирования для пика Е представлены на рисунке 4.10(б).

Для пика F основной вклад дает конфигурация $3d^9 4s^2 4p^5 ({}^3P) 5p [{}^2P_{3/2}]$, допускающая 3 фотоэлектронные волны: $\epsilon p [1/2]$; $\epsilon p [3/2]$ и $\epsilon f [3/2]$. Из сечений, представленных на рисунке 4.10(в), можно заключить, что пик F формируется преимущественно за счет механизма нормальной встряски. Интересно, что в диапазоне энергий фотонов 137 – 143 эВ вклады p - и f -волн сравнимы, что позволяет предположить интерференционные эффекты между процессами нормальной и сопряженной встряски.

Для пика G все квантовые числа такие же, как для пиков Д и Е. Следовательно, пик G формируется в результате механизма нормальной встряски. Результаты теоретического моделирования для пика G представлены на рисунке 4.10(г).

Для пика H ($3d^9 4s^2 4p^5 ({}^3F) 4d [{}^2P_{3/2}]$) возможны 3 фотоэлектронные волны: $\epsilon d [1/2]$; $\epsilon s [3/2]$ и $\epsilon d [3/2]$. s -волна связана только с процессом нормальной встряски $SU3$, а d -волны возникают в результате совокупного влияния механизмов нормальной $SU3$ и сопряженной $SU5$ встряски. Сечения, соответствующие пику H (рисунок 4.11(а)) показывают, что доминирующий вклад вносят d -волны, которые могут возникать как по нормальному, так и по сопряженному механизму, либо в результате сильной интерференции обоих механизмов образования. Интересным моментом в отношении пика H является то, что это единственный пик в диапазоне энергий связи 110-118 эВ с нормальным механизмом встряски, соответствующим процессу дипольной ионизации с $4p$ -орбитали совместно с монополярным возбуждением с $3d$ -орбитали.

Для пиков I (рис. 4.11(б)), K (рис. 4.12(а)) и L (рис. 4.12(б)), все квантовые числа такие же, как у пика Д. Следовательно, эти пики формируются посредством механизма нормальной встряски. Для пиков J (рисунок 4.11(в)) и M (рисунок 4.12(в)) все квантовые числа такие же, как у пика F, поэтому процесс нормальной встряски является доминирующим механизмом формирования этих пиков.

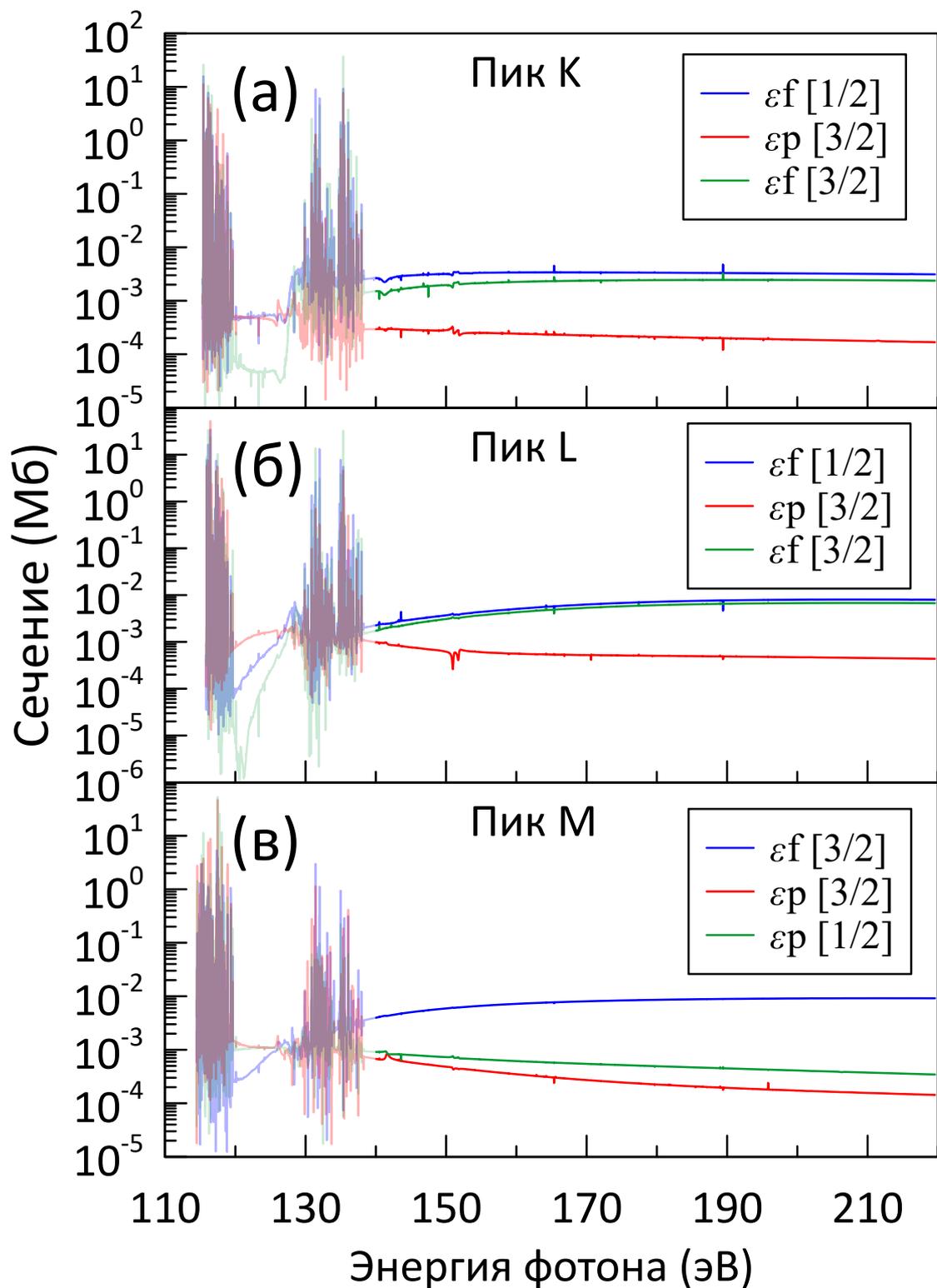


Рисунок 4.12 — Парциальные сечения фотоионизации для пика К (а), пика L (б) и пика M (в). Для наглядности теоретические результаты в областях сильного влияния автоионизации нанесены более светло.

4.3 Корреляционные сателлитные линии типа $\text{Kr}^+ 3d^{-1}4s^{-1}nl$

В экспериментальных спектрах, зарегистрированных при энергиях фотонов 190 и 200 эВ, верхняя граница диапазона энергий связи была расширена до 132 эВ, чтобы пронаблюдать также линии, связанные с корреляционными сателлитами типа $3d^{-1}4s^{-1}nl$ ($l = s, p, d$). Эти сателлиты находятся в диапазоне энергий связи $\sim 124 - 132$ эВ. В поляризационно-зависимых спектрах, представленных на рисунке 4.7, видно, что интенсивности пиков в спектре при $\theta = 0^\circ$ примерно такие же, как и в спектре при $\theta = 90^\circ$, что указывает на то, что при $h\nu = 190$ эВ значения β для пиков, связанных с состояниями $3d^{-1}4s^{-1}nl$, равны примерно нулю.

Результаты настоящих расчетов методом R-матрицы и экспериментальный спектр под магическим углом, зарегистрированный при $h\nu = 190$ эВ, представлены на рисунке 4.13. Идентификация пиков с точки зрения ведущей конфигурации приведена в Таблице 11. Пики были обозначены и пронумерованы в соответствии с диапазоном энергий связи, при котором они наблюдаются. В целом, смоделированный спектр воспроизводит основные особенности, наблюдаемые в экспериментальном спектре. Если рассматривать только ведущую конфигурацию (Таблица 11) для корреляционных сателлитов типа $3d^9 4s^1 4p^6 nl$, то очень немногие пики можно отнести к дипольным ионизации $3d$ -орбитали, сопровождающейся монопольным возбуждением $4s$ -орбитали (процесс $SU2$). Многие из пиков могут формироваться только в процессе $SU4$, который соответствует дипольной ионизации $4s$ -электрона, сопровождаемой монопольным возбуждением $3d$ -электрона.

Более подробно рассмотрим пики, входящие в группы W_1, W_2 и W_3 . Все пики $W_1^{(1)} - W_3^{(7)}$ образуются в процессе встряски $SU4$, но для пика $W_3^{(8)}$ возникает более интересная ситуация. Зависящие от l парциальные сечения фотоионизации для пика $W_3^{(8)}$ представлены на рисунке 4.14, и видно, что p -волна, которая может быть единственным вкладом в механизме $SU4$, доминирует только в диапазоне энергий фотонов 140 – 160 эВ. Однако, начиная с ~ 160 эВ вклады волн $\epsilon p [3/2]$ и $\epsilon f [1/2]$ становятся примерно равными, а уже при энергиях выше 180 эВ $\epsilon f [1/2]$ -волна вносит преобладающий вклад. Такое поведение несовместимо с механизмом $SU4$, поскольку f -волны запрещены. Пик $W_3^{(8)}$, имеющий конфигурацию $3d^9 4s^1 4p^6 ({}^1D) 4d [{}^2D_{5/2}]$ с ведущим

Таблица 11 — Идентификация фотоэлектронных пиков, появляющихся в смоделированных спектрах, охватывающих корреляционные сателлиты Kr^+ типа $3d^9 4s^1 4p^6 nl$. Для каждого пика указана ведущая электронная конфигурация и терм. Первая скобка указывает на терм электронного состояния $3d^9 4s$, а в квадратных скобках указан терм с полным моментом электронной конфигурации J

Обозначение пика	Идентификация	Процент ведущей конфигурации
W_1	$W_1^{(1)}$ $3d^9 4s^1 4p^6 ({}^3D) 4d [{}^2P_{1/2}]$	50%
	$W_1^{(2)}$ $3d^9 4s^1 4p^6 ({}^3D) 4d [{}^2P_{3/2}]$	46%
	$W_1^{(3)}$ $3d^9 4s^1 4p^6 ({}^1D) 4d [{}^2F_{5/2}]$	50%
W_2	$W_2^{(4)}$ $3d^9 4s^1 4p^6 ({}^3D) 4d [{}^2D_{3/2}]$	45%
	$W_2^{(5)}$ $3d^9 4s^1 4p^6 ({}^3D) 4d [{}^2D_{5/2}]$	72%
	$W_2^{(6)}$ $3d^9 4s^1 4p^6 ({}^1D) 4d [{}^2S_{1/2}]$	46%
W_3	$W_3^{(7)}$ $3d^9 4s^1 4p^6 ({}^1D) 4d [{}^2P_{3/2}]$	58%
	$W_3^{(8)}$ $3d^9 4s^1 4p^6 ({}^1D) 4d [{}^2D_{5/2}]$	66%
W_4	$W_4^{(9)}$ $3d^9 4s^1 4p^6 ({}^3D) 5p [{}^2P_{3/2}]$	85%
	$W_4^{(10)}$ $3d^9 4s^1 4p^6 ({}^3D) 5p [{}^2D_{5/2}]$	90%
	$W_4^{(11)}$ $3d^9 4s^1 4p^6 ({}^3D) 5s [{}^2D_{5/2}]$	61%
W_5	$W_5^{(12)}$ $3d^9 4s^1 4p^6 ({}^1D) 4d [{}^2P_{1/2}]$	45%
X_1	$X_1^{(13)}$ $3d^9 4s^1 4p^6 ({}^3D) 5s [{}^2D_{3/2}]$	72%
	$X_1^{(14)}$ $3d^9 4s^1 4p^6 ({}^3D) 5p [{}^2P_{1/2}]$	90%
	$X_1^{(15)}$ $3d^9 4s^1 4p^6 ({}^3D) 5p [{}^2F_{5/2}]$	48%
	$X_1^{(16)}$ $3d^9 4s^1 4p^6 ({}^1D) 5p [{}^2D_{3/2}]$	46%
X_2	$X_2^{(17)}$ $3d^9 4s^1 4p^6 ({}^3D) 4d [{}^2S_{1/2}]$	56%
Y_1	$Y_1^{(18)}$ $3d^9 4s^1 4p^6 ({}^1D) 5p [{}^2P_{3/2}]$	85%
	$Y_1^{(19)}$ $3d^9 4s^1 4p^6 ({}^1D) 4d [{}^2D_{3/2}]$	48%
	$Y_1^{(20)}$ $3d^9 4s^1 4p^6 ({}^1D) 5p [{}^2D_{5/2}]$	88%
	$Y_1^{(21)}$ $3d^9 4s^1 4p^6 ({}^3D) 4d [{}^2F_{5/2}]$	50%

(продолжение следует)

(продолжение Таблицы 11)

Обозначение пика	Идентификация	Процент ведущей конфигурации
Z ₁	Z ₁ ⁽²²⁾ 3d ⁹ 4s ¹ 4p ⁶ (³ D) 6s [² D _{5/2}]	98%
	Z ₂ ⁽²³⁾ 3d ⁹ 4s ¹ 4p ⁶ (¹ D) 6s [² D _{3/2}]	53%
	Z ₂ ⁽²⁴⁾ 3d ⁹ 4s ¹ 4p ⁶ (³ D) 5d [² P _{3/2}]	71%
	Z ₂ ⁽²⁵⁾ 3d ⁹ 4s ¹ 4p ⁶ (³ D) 5d [² D _{5/2}]	76%
	Z ₂ ⁽²⁶⁾ 3d ⁹ 4s ¹ 4p ⁶ (³ D) 5d [² P _{1/2}]	64%
	Z ₂ ⁽²⁷⁾ 3d ⁹ 4s ¹ 4p ⁶ (³ D) 6p [² P _{3/2}]	85%
	Z ₂ ⁽²⁸⁾ 3d ⁹ 4s ¹ 4p ⁶ (³ D) 6p [² D _{5/2}]	88%
	Z ₂ ⁽²⁹⁾ 3d ⁹ 4s ¹ 4p ⁶ (³ D) 5d [² D _{3/2}]	38%
Z ₂	Z ₂ ⁽³⁰⁾ 3d ⁹ 4s ¹ 4p ⁶ (¹ D) 5d [² F _{5/2}]	41%
	Z ₂ ⁽³¹⁾ 3d ⁹ 4s ¹ 4p ⁶ (¹ D) 6s [² D _{5/2}]	98%
	Z ₂ ⁽³²⁾ 3d ⁹ 4s ¹ 4p ⁶ (¹ D) 5d [² P _{1/2}]	72%
	Z ₂ ⁽³³⁾ 3d ⁹ 4s ¹ 4p ⁶ (³ D) 6p [² F _{5/2}]	52%
	Z ₂ ⁽³⁴⁾ 3d ⁹ 4s ¹ 4p ⁶ (³ D) 6p [² P _{1/2}]	55%
	Z ₂ ⁽³⁵⁾ 3d ⁹ 4s ¹ 4p ⁶ (³ D) 6p [² D _{3/2}]	50%
	Z ₂ ⁽³⁶⁾ 3d ⁹ 4s ¹ 4p ⁶ (¹ D) 5d [² P _{3/2}]	64%
	Z ₂ ⁽³⁷⁾ 3d ⁹ 4s ¹ 4p ⁶ (¹ D) 5d [² D _{5/2}]	77%
	Z ₃ ⁽³⁸⁾ 3d ⁹ 4s ¹ 4p ⁶ (³ D) 6s [² D _{3/2}]	53%
	Z ₃ ⁽³⁹⁾ 3d ⁹ 4s ¹ 4p ⁶ (¹ D) 6p [² P _{3/2}]	85%
	Z ₃ ⁽⁴⁰⁾ 3d ⁹ 4s ¹ 4p ⁶ (¹ D) 5d [² S _{1/2}]	48%
	Z ₃ ⁽⁴¹⁾ 3d ⁹ 4s ¹ 4p ⁶ (¹ D) 6p [² D _{5/2}]	87%
	Z ₃ ⁽⁴²⁾ 3d ⁹ 4s ¹ 4p ⁶ (³ D) 7s [² D _{5/2}]	94%
	Z ₃ ⁽⁴³⁾ 3d ⁹ 4s ¹ 4p ⁶ (¹ D) 5d [² D _{3/2}]	35%
Z ₃	Z ₃ ⁽⁴⁴⁾ 3d ⁹ 4s ¹ 4p ⁶ (³ D) 5d [² F _{5/2}]	41%
	Z ₃ ⁽⁴⁵⁾ 3d ⁹ 4s ¹ 4p ⁶ (³ D) 7p [² P _{3/2}]	81%
	Z ₃ ⁽⁴⁶⁾ 3d ⁹ 4s ¹ 4p ⁶ (¹ D) 6p [² P _{1/2}]	55%
	Z ₃ ⁽⁴⁷⁾ 3d ⁹ 4s ¹ 4p ⁶ (³ D) 7p [² D _{5/2}]	69%
	Z ₃ ⁽⁴⁸⁾ 3d ⁹ 4s ¹ 4p ⁶ (¹ D) 6p [² F _{5/2}]	37%
	Z ₃ ⁽⁴⁹⁾ 3d ⁹ 4s ¹ 4p ⁶ (¹ D) 6p [² D _{3/2}]	49%
	Z ₃ ⁽⁵⁰⁾ 3d ⁹ 4s ¹ 4p ⁶ (³ D) 7s [² D _{3/2}]	52%

(окончание Таблицы 11)

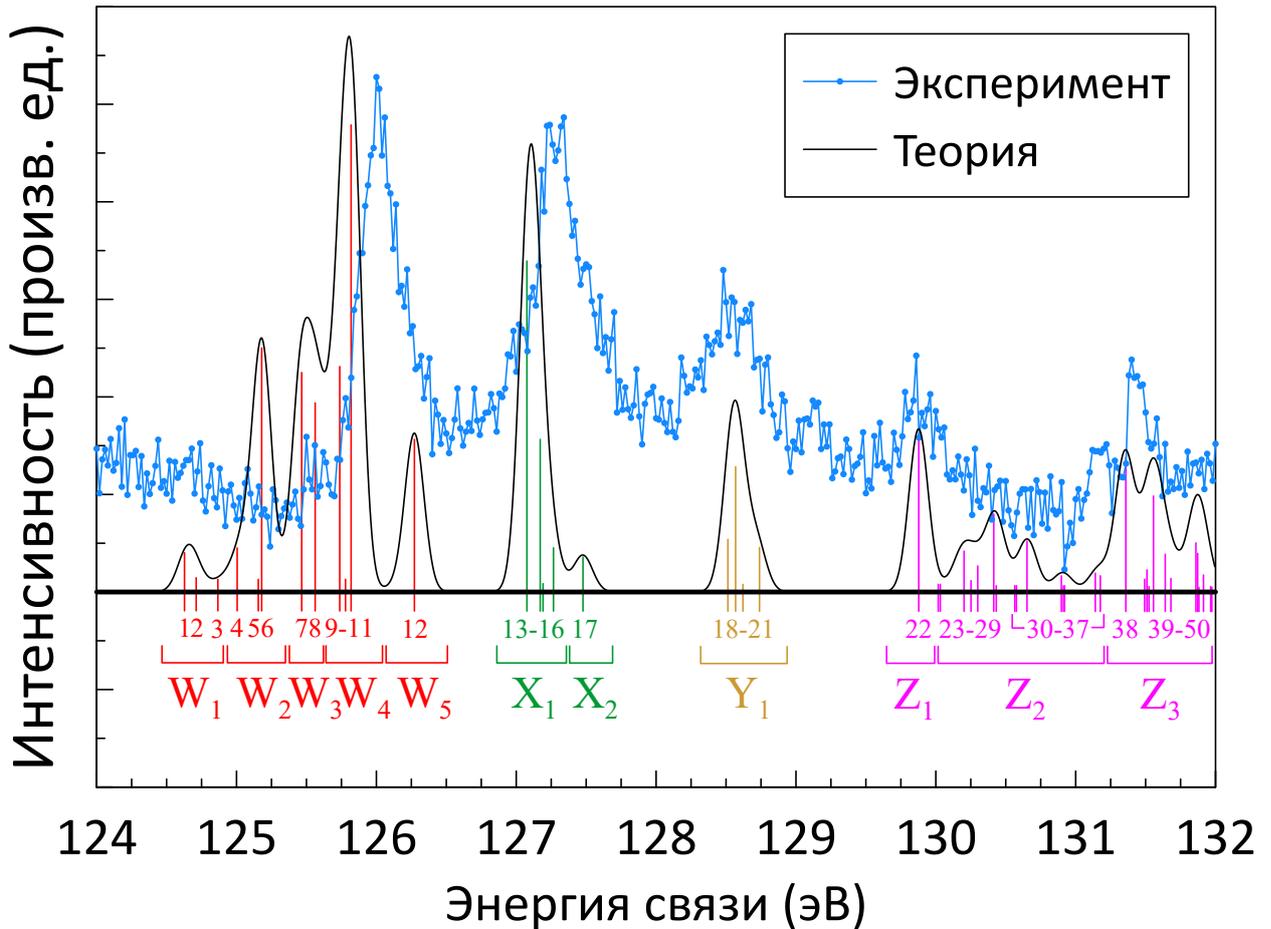


Рисунок 4.13 — Спектр фотоэлектронов под магическим углом, полученный из поляризационно-зависимых спектров, зарегистрированных при энергии фотона 190 эВ, вместе со смоделированным спектром в области энергий связи, соответствующей состояниям $3d^{-1}4s^{-1}nl$. Все обозначения на графике соответствуют указанным в Таблице 11. Толстая черная горизонтальная линия соответствует нулевой интенсивности.

процентом 66%, имеет существенные примеси: $3d^9 4s^1 4p^6 ({}^3D) 5s [{}^2D_{5/2}]$ (4.5%) и $3d^9 4s^1 4p^6 ({}^1D) 5s [{}^2D_{5/2}]$ (2.5%) конфигурации. Конфигурации $3d^9 4s^1 4p^6 5s$ могут быть получены посредством обычного процесса встряски $SU2$ с образованием p - и f -волн. Этот дополнительный механизм встряски объясняет предсказанную компоненту f -волны для пика $W_3^{(8)}$.

Таким образом, нами были подробно теоретически изучены основные и корреляционные сателлитные линии Kr $3d$ (с опорой на эксперимент, проведённый на синхротроне MAX IV). Особое внимание уделено интенсивностям и угловым распределениям фотоэлектронов, а также сечениям фотоионизации.

Количественно согласие между измеренным и смоделированным фотоэлектронными спектрами хорошее в области энергий связи 108-115 эВ и

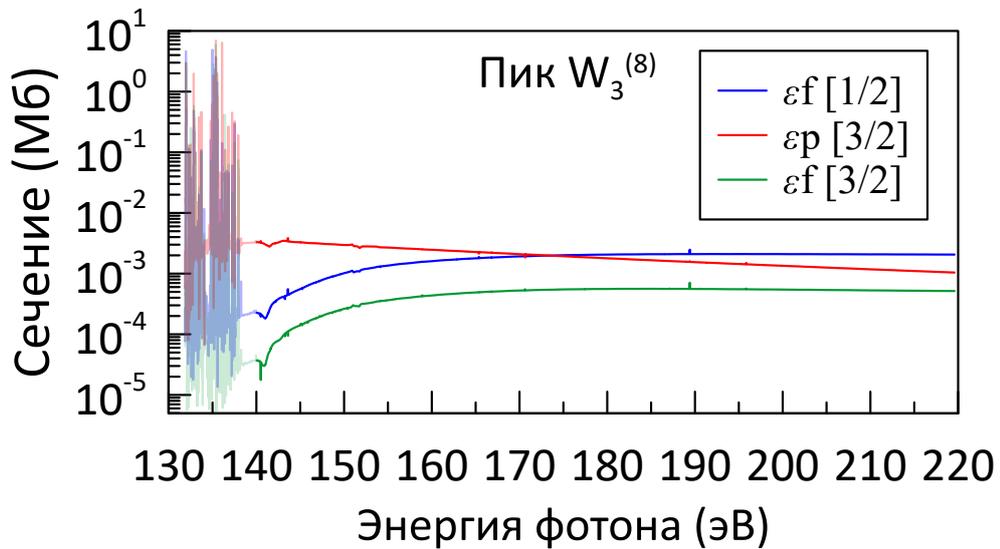


Рисунок 4.14 — Парциальные сечения фотоионизации для пика $W_3^{(8)}$ из W_3 -группы (Таблица 11). Для наглядности теоретические результаты в областях сильного влияния автоионизации нанесены более светло.

приемлемое в диапазоне 115-118 эВ. Для большинства фотоэлектронных пиков рассчитанные параметры анизотропии очень близки к экспериментальным значениям, по крайней мере, вне резонансной области (т.е. при энергиях связи >140 эВ). Наши расчеты позволяют идентифицировать сателлитные линии, возникающие из конфигураций $3d^{-1}4p^{-1}nl$ и $3d^{-1}4s^{-1}nl$. Для пиков, наблюдаемых в области энергий связи 110-118 эВ, наши расчеты позволяют определить механизмы образования сателлитов в терминах процессов нормальной и сопряженной встряски. В большинстве случаев измерения УРФ подтверждают предсказанные механизмы.

Основное ограничение для теоретической части настоящей работы связано с доступными вычислительными мощностями, которые ограничивают количество ионных (пороговых) электронных конфигураций. Хотя в расчеты были включены все пороги, соответствующие прямой фотоионизации в рассматриваемом диапазоне энергий фотонов, тем не менее существует достаточно большое количество состояний с возбуждениями, которые в данной работе не учитывались (особенно возникающие из конфигураций с nf -электроном). Поскольку некоторые из состояний встряски с конфигурацией $3d^{-1}4p^{-1}nl$ энергетически очень близки друг к другу и имеют достаточно высокие коэффициенты смешивания, можно было бы ожидать возникновения дополнительных межканальных интерференционных эффектов, если бы эти более высокие возбужденные состояния были включены в расчеты. Поэтому следует ожидать лучшего соот-

ветствия эксперимента и теории по форме фотоэлектронного спектра, а также добавления линий, не обнаруженных в настоящей модели (в диапазоне энергий связи 118–122 эВ).

Глава 5. Резонансная фотоионизация закрученными пучками излучения

В данной главе используются материалы, опубликованные в статье [A1].

5.1 Общий обзор и угловые распределения фотоэлектронов при плосковолновой фотоионизации

Исследования угловых распределений фотоэлектронов (УРФ) важны для многих приложений и являются источником фундаментальной информации о структуре мишени и ее взаимодействии с полем излучения. До недавнего времени теоретический анализ УРФ основывался, в соответствии с большинством стандартных экспериментальных условий, на приближении плоских волн для векторного потенциала поля излучения. Однако, такого рода исследования вышли на новый уровень, когда в области вакуумного ультрафиолета (ВУФ) стали доступны пучки так называемого закрученного света [135]. В закрученных пучках профиль интенсивности излучения имеет неоднородную структуру, так как поверхность постоянной фазы отличается от плоскости и возникают сложные картины линий внутренних потоков энергии в пучке [136; 137]. Последние достижения в области технологий сделали генерацию закрученных пучков излучения рутинной процедурой. Их можно генерировать разными способами: с использованием спиральных фазовых пластин [138; 139], компьютерных голограмм [140], q -пластин [141], аксиконов [142], интегрированных кольцевых резонаторов [143] или приборов на чипах (on-chip devices) [144]. Закрученные пучки излучения могут генерироваться в широком диапазоне энергий от оптического до рентгеновского диапазона [135; 145–153]. В основном рассматриваются следующие типы закрученных пучков: Лагерр–Гауссовы [154; 155] и Бесселевы [156; 157] пучки. В настоящей работе мы рассматриваем Бесселевы пучки. Некоторые экспериментальные (см., например, обзор [158]) и теоретические исследования по взаимодействию закрученного света с веществом уже были проведены: с атомами [159–161], молекулами [162; 163] и ионами [164; 165]. Закручивание излучения вносит новые черты во взаимодействие излучения с веществом, которые в настоящее время в основном остаются не изученными, но представляют большой интерес. Например, проявление недипольных эффектов

при фотоионизации может сильно отличаться от такового в случае плоской волны. Таким образом, необходима общая теория для расчета УРФ, особенно для многоэлектронных атомов. В работе [164], общий формализм фотоионизации закрученным бесселевым светом был разработан с использованием водородо-подобных волновых функций для описания системы мишени. Это позволило продвинуться очень далеко без использования разложения поля по мультиполям. В случае и плосковолнового и закрученного пучка в УРФ дают вклад одни и те же мультиполи и, несмотря на то, что правила отбора изменяются [166], не возникает новых мультиполей излучения по сравнению со случаем плоских волн. Важно проанализировать зависимость наблюдаемых величин от геометрических характеристик закрученного пучка и мишени. Известно, что в УРФ при фотоионизации атомов вклад определенных мультиполей взаимодействия связан с определенными сферическими гармониками [167; 168]. При фотоионизации закрученными пучками УРФ изменяется за счет перераспределения вкладов от разных мультиполей. Таким образом, разумно предположить, что УРФ с закрученным излучением имеет ту же структуру, что и в приближении плоских волн. Однако, распределения могут отличаться (как будет показано ниже) некоторыми множителями при сферических гармониках, причем эти множители зависят от параметров закрученного света. Если это так, то УРФ могут служить диагностическим инструментом для закрученных пучков излучения. Фотовозбуждение атомов бесселевыми пучками уже обсуждалось в [169]. Настоящая работа в некотором смысле является ее продолжением на случай фотоионизации.

Всюду используются атомные единицы, если иное не указано отдельно.

Рассмотрим следующий процесс атомной фотоионизации:

$$\hbar\omega + A(\alpha_i J_i M_i) \rightarrow A^+(\alpha_f J_f M_f) + e^-(\mathbf{p}m_s),$$

где $A(A^+)$ обозначает атом мишени до (после) ионизации фотоном с энергией $\hbar\omega$.

Ниже мы покажем, что любой теоретический анализ фотоионизации многоэлектронного атома закрученным светом может быть проведен с использованием матричного элемента

$$M_{M_i \lambda M_f}^{(\text{pl})}(\mathbf{k}, \mathbf{p}) = \left\langle \alpha_f J_f M_f, \mathbf{p}m_s \left| \hat{R}(\mathbf{k}, \lambda) \right| \alpha_i J_i M_i \right\rangle, \quad (5.1)$$

описывающего фотоионизацию атома плосковолновым фотоном с волновым вектором \mathbf{k} и спиральностью $\lambda = \pm 1$. В матричном элементе (5.1): $J_{i,f}$ и

$M_{i,f}$ – полные угловые моменты и их проекции начального (до ионизации) и конечного (после ионизации) атомных (ионных) состояний, а $\alpha_{i,f}$ все иные квантовые числа, необходимые для однозначного определения состояния. Испущенный электрон характеризуется своим импульсом \mathbf{p} и проекцией спина m_s на ось распространения.

Сначала напомним известный формализм для описания УРФ в плоско-волновой фотоионизации.

$\hat{R}(\mathbf{k}, \lambda)$ в матричном элементе (5.1) является оператором взаимодействия. В многоэлектронных расчетах его можно записать в виде суммы одночастичных операторов:

$$\hat{R}(\mathbf{k}, \lambda) = \sum_q \alpha_q \mathbf{u}_\lambda e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_q}. \quad (5.2)$$

Здесь \mathbf{r}_q обозначает радиус-вектор q -го электрона, \mathbf{u}_λ – вектор поляризации и α_q – вектор матриц Дирака для q -той частицы, а суммирование ведется по всем атомным электронам. Заметим, что оператор (5.2) записывается в релятивистских варианте для кулоновской калибровки электрон-фотонного взаимодействия.

Чтобы вычислить матричный элемент (5.1) с оператором (5.2), нужно разложить $\hat{R}(\mathbf{k}, \lambda)$ на электрические и магнитные мультипольные члены, построенные как неприводимые тензоры ранга L . Для одночастичного оператора это разложение записывается как [170]

$$\alpha \mathbf{u}_\lambda e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} = \sqrt{2\pi} \sum_{LM} \sum_{p=0,1} i^L \sqrt{2L+1} (i\lambda)^p D_{M\lambda}^L(\hat{\mathbf{k}}) \alpha \mathbf{a}_{LM}^{(p)}(\mathbf{r}), \quad (5.3)$$

где $\hat{\mathbf{k}} = (\varphi_k, \theta_k, 0)$ определяет направление падающего (плосковолнового) фотона, $D_{mm'}^j(\hat{\mathbf{k}})$ – D -функция Вигнера (см., например, [76]), а магнитные ($p = 0$) и электрические ($p = 1$) мультипольные члены определяются выражениями

$$\begin{aligned} \mathbf{a}_{LM}^{(p=0)}(\mathbf{r}) &\equiv \mathbf{a}_{LM}^{(m)}(\mathbf{r}) = j_L(kr) \mathbf{T}_{L,L}^M, \\ \mathbf{a}_{LM}^{(p=1)}(\mathbf{r}) &\equiv \mathbf{a}_{LM}^{(e)}(\mathbf{r}) = j_{L-1}(kr) \sqrt{\frac{L+1}{2L+1}} \mathbf{T}_{L,L-1}^M - j_{L+1}(kr) \sqrt{\frac{L}{2L+1}} \mathbf{T}_{L,L}^M \end{aligned} \quad (5.4)$$

Здесь $j_L(x)$ – сферическая функция Бесселя, $k = |\mathbf{k}|$, а векторные сферические гармоники $\mathbf{T}_{L,\Lambda}^M$ являются неприводимыми тензорами ранга L , появляющимися в результате соединения сферических единичных векторов \mathbf{e}_m ($m = 0, \pm 1$) со

сферическими гармониками:

$$\mathbf{T}_{L,\Lambda}^M = [Y_\Lambda \otimes \mathbf{e}]_{LM} \equiv \sum_m (\Lambda M - m, 1m | LM) Y_{\Lambda M-m}(\theta, \varphi) \mathbf{e}_m, \quad (5.5)$$

где мы использовали стандартное обозначение для коэффициентов Клебша-Гордана и $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ обозначает сферическую гармонику.

Помимо оператора электрон-фотонного взаимодействия необходимо разложить волновую функцию испущенного фотоэлектрона по парциальным волнам (см., например, [170–172]):

$$|\mathbf{p}m_s\rangle = \sum_{\kappa\mu} i^l e^{-i\Delta_\kappa} \hat{l}(l0, \frac{1}{2}m_s | jm_s) D_{\mu m_s}^j(\hat{\mathbf{p}}) |\varepsilon\kappa\mu\rangle, \quad (5.6)$$

где суммирование ведется по квантовому числу дираковского углового момента $\kappa = \pm(j + 1/2)$ для всех $l = j \pm 1/2$, где l обозначает орбитальный угловой момент волн электронов $|\varepsilon\kappa\mu\rangle$. В уравнении (5.6): Δ_κ – фаза рассеяния, а проекция спина m_s определяется относительно направления распространения фотоэлектрона $\hat{\mathbf{p}} = (\varphi_p, \theta_p, 0)$.

Чтобы получить разложение по парциальным волнам, мы используем уравнение (5.6) и применяем стандартную процедуру сложения двух угловых моментов:

$$\begin{aligned} |\alpha_f J_f M_f, \mathbf{p}m_s\rangle &= \sum_{\kappa\mu} i^l e^{-i\Delta_\kappa} \hat{l}(l0, \frac{1}{2}m_s | jm_s) D_{\mu m_s}^j(\hat{\mathbf{p}}) |\varepsilon\kappa\mu\rangle |\alpha_f J_f M_f\rangle = \\ &= \sum_{\kappa\mu J_t M_t} i^l e^{-i\Delta_\kappa} \hat{l}(l0, \frac{1}{2}m_s | jm_s) (J_f M_f, j\mu | J_t M_t) D_{\mu m_s}^j(\hat{\mathbf{p}}) |(\alpha_f J_f, \varepsilon\kappa) J_t M_t\rangle. \end{aligned} \quad (5.7)$$

В выражении (5.7) должна быть обеспечена правильная антисимметризация испущенного электрона по отношению ко всем орбиталам в связанном состоянии.

Используя уравнения (5.2) и (5.7) и применяя теорему Вигнера-Эккарта, мы получаем матричный элемент для плосковолновых фотонов в следующей форме:

$$\begin{aligned} M_{M_i \Lambda M_f}^{(pl)}(\mathbf{k}, \mathbf{p}) &= \sqrt{2\pi} \sum_{LMp} \sum_{\kappa\mu J_t M_t} i^{-l+L} e^{i\Delta_\kappa} (i\lambda)^p \frac{\hat{l}\hat{L}}{\hat{J}_t} (l0, \frac{1}{2}m_s | jm_s) \times \\ &\times (J_f M_f, j\mu | J_t M_t) (J_i M_i, LM | J_t M_t) D_{\mu m_s}^{j*}(\hat{\mathbf{p}}) D_{M\Lambda}^L(\hat{\mathbf{k}}) \times \\ &\times \left\langle (\alpha_f J_f, \varepsilon\kappa) J_t \left\| \sum_q \alpha_q \mathbf{a}_L^{(p)}(\mathbf{r}_q) \right\| \alpha_i J_i \right\rangle. \end{aligned} \quad (5.8)$$

Для краткости обозначим многочастичный приведенный матричный элемент как:

$$\langle (\alpha_f J_f, \varepsilon \kappa) J_t || H_\gamma(pL) || \alpha_i J_i \rangle = i^{-l} e^{i\Delta\kappa} \left\langle (\alpha_f J_f, \varepsilon \kappa) J_t \left\| \sum_q \alpha_q \mathbf{a}_L^{(p)}(\mathbf{r}_q) \right\| \alpha_i J_i \right\rangle. \quad (5.9)$$

Используя (5.9), получаем

$$M_{M_i \lambda M_f}^{(pl)}(\mathbf{k}, \mathbf{p}) = \sqrt{2\pi} \sum_{LMp} \sum_{\kappa \mu J_t M_t} i^L (i\lambda)^p \frac{\hat{l} \hat{L}}{\hat{J}_t} (l0, \frac{1}{2}m_s | jm_s) (J_f M_f, j\mu | J_t M_t) \times \\ \times (J_i M_i, LM | J_t M_t) D_{\mu m_s}^{j*}(\hat{\mathbf{p}}) D_{M\lambda}^L(\hat{\mathbf{k}}) \langle (\alpha_f J_f, \varepsilon \kappa) J_t || H_\gamma(pL) || \alpha_i J_i \rangle. \quad (5.10)$$

Будем предполагать, что атом изначально неполяризован, а поляризация остаточного иона и спин фотоэлектрона не регистрируются. Поэтому мы усредняем УРФ по начальным магнитным квантовым числам M_i и суммируем по конечным магнитным квантовым числам M_f и m_s :

$$W^{(pl)}(\theta_p, \varphi_p) = \frac{1}{2J_i + 1} \sum_{M_i M_f m_s} \left| M_{M_i \lambda M_f}^{(pl)}(\mathbf{k}, \mathbf{p}) \right|^2. \quad (5.11)$$

Определяя ось z как направление распространения падающих фотонов, получим: $D_{M\lambda}^L(\hat{\mathbf{k}}) = D_{M\lambda}^L(0, 0, 0) = \delta_{M\lambda}$. Подставив это в уравнения (5.10) и (5.11), имеем:

$$W(\theta_p, \varphi_p) = \frac{2\pi}{2J_i + 1} \sum_{\substack{M_i M_f m_s \\ \lambda \lambda'}} \sum_{\substack{Lp \\ L'p'}} \sum_{\substack{\kappa \mu \\ \kappa' \mu'}} \sum_{\substack{J_t M_t \\ J'_t M'_t}} i^{L-L'} \hat{L} \hat{L}' \hat{l} \hat{l}' (\hat{J}_t \hat{J}'_t)^{-1} (i\lambda)^p (-i\lambda')^{p'} \times \\ \times (l0, \frac{1}{2}m_s | jm_s) (l'0, \frac{1}{2}m_s | j'm_s) (J_i M_i, L\lambda | J_t M_t) (J_i M_i, L'\lambda' | J'_t M'_t) \times \\ \times (J_f M_f, j\mu | J_t M_t) (J_f M_f, j'\mu' | J'_t M'_t) D_{\mu m_s}^{j*}(\varphi_p, \theta_p, 0) D_{\mu' m_s}^{j'}(\varphi_p, \theta_p, 0) \times \\ \times \langle (\alpha_f J_f, \varepsilon \kappa) J_t || H_\gamma(pL) || \alpha_i J_i \rangle \langle (\alpha_f J_f, \varepsilon \kappa') J'_t || H_\gamma(p'L') || \alpha_i J_i \rangle^*. \quad (5.12)$$

Далее можно поступить следующим образом: вычислить произведение двух D -функций Вигнера; произвести суммирование по $M_i M_f M_t M'_t$, используя первое равенство в формуле (A.91) из [76]; просуммировать по $\mu \mu'$ используя унитарность коэффициентов Клебша-Гордана; и просуммировать по m_s , используя уравнение (A.90) из [76]. После этих шагов окончательно получаем:

$$\begin{aligned}
W(\boldsymbol{\theta}_p, \varphi_p) &= \frac{2\pi}{2J_i + 1} \sum_{kq} D_{q0}^k(\varphi_p, \boldsymbol{\theta}_p, 0) \sum_{\substack{LpL'p' \\ J_t J_t' \kappa \kappa'}} i^{L-L'} \hat{L} \hat{L}' \hat{l} \hat{l}' \hat{j} \hat{j}' \hat{J}_t \hat{J}_t' (i\lambda)^p (-i\lambda)^{p'} \times \\
&\times (-1)^{\lambda + J_i - J_f + \frac{1}{2}} (L\lambda, L' - \lambda | kq)(l0, l'0 | k0) \begin{Bmatrix} j & j' & k \\ l' & l & \frac{1}{2} \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} J_t & J_t' & k \\ L' & L & J_i \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} J_t & J_t' & k \\ j' & j & J_f \end{Bmatrix} \times \\
&\times \langle (\alpha_f J_f, \varepsilon \kappa) J_t || H_\gamma(pL) || \alpha_i J_i \rangle \langle (\alpha_f J_f, \varepsilon \kappa') J_t' || H_\gamma(p'L') || \alpha_i J_i \rangle^* . \quad (5.13)
\end{aligned}$$

5.2 Разработка формализма для описания фотоионизации многоэлектронных атомов закрученным бesselевым пучком

Этот раздел посвящен обсуждению фотоионизации закрученным светом.

Мы полагаем, что свет подготовлен в так называемом бesselевом состоянии. В нашем анализе пучок бesselевых фотонов распространяется вдоль оси (квантования) z . Для этого случая бesselево состояние характеризуется вполне определенными проекциями импульса k_z и полного углового момента (ТАМ) $m_{\text{там}}$ на ось z . Абсолютное значение поперечного импульса, $\boldsymbol{\kappa}_\perp = |\mathbf{k}_\perp|$, фиксировано; вместе с k_z оно определяет энергию фотонов $\omega = c\sqrt{\boldsymbol{\kappa}_\perp^2 + k_z^2}$. Как показано в [164], такие бesselевы состояния описываются векторным потенциалом

$$\mathbf{A}_{\boldsymbol{\kappa}_\perp m_{\text{там}} \lambda}^{\text{tw}} = \int \mathbf{u}_\lambda e^{i\mathbf{k}r} a_{\boldsymbol{\kappa}_\perp m_{\text{там}}}(\mathbf{k}_\perp) \frac{d^2 \mathbf{k}_\perp}{4\pi^2}, \quad (5.14)$$

где

$$a_{\boldsymbol{\kappa}_\perp m_{\text{там}}}(\mathbf{k}_\perp) = (-i)^{m_{\text{там}}} e^{im_{\text{там}}\varphi_k} \sqrt{\frac{2\pi}{k_\perp}} \delta(k_\perp - \boldsymbol{\kappa}_\perp). \quad (5.15)$$

Эти выражения представляют бesselево состояние света в импульсном пространстве как когерентную суперпозицию плоских волн с их волновыми векторами $\mathbf{k} = (\mathbf{k}_\perp, k_z)$, лежащими на поверхности конуса с углом раскрытия $\text{tg } \boldsymbol{\theta}_c = k_\perp/k_z$ (см. рисунок 5.1). Ниже мы будем характеризовать кинематические свойства бesselевых пучков этим углом раскрытия.

Используя векторный потенциал (5.14), (5.15), мы можем вывести матричный элемент для фотоионизации многоэлектронного атома закрученным светом:

$$M_{M_i \lambda m_{\text{там}} M_f}^{(\text{tw})}(\mathbf{p}; \boldsymbol{\theta}_c, \mathbf{b}) = \int a_{\boldsymbol{\kappa}_\perp m_{\text{там}}}(\mathbf{k}_\perp) e^{-i\mathbf{k}_\perp \mathbf{b}_\perp} M_{M_i \lambda M_f}^{(\text{pl})}(\mathbf{k}, \mathbf{p}) \frac{d^2 \mathbf{k}_\perp}{4\pi^2}, \quad (5.16)$$

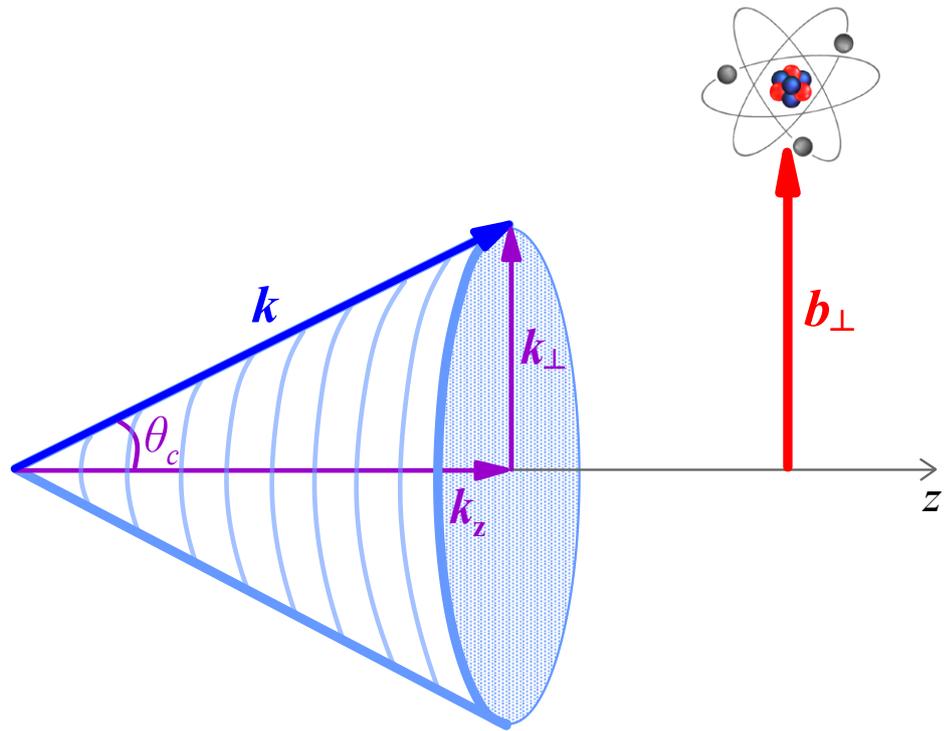


Рисунок 5.1 — Обзор параметров бesselева пучка и положения атома-мишени.

где $M_{M_i \lambda M_f}^{(pl)}(\mathbf{k}, \mathbf{p})$ - стандартный плосковолновой матричный элемент (5.1). Мы ввели дополнительный экспоненциальный множитель $e^{-i\mathbf{k}_\perp \mathbf{b}_\perp}$, чтобы указать смещенное положение атома мишени относительно оси пучка падающего света, где $\mathbf{b}_\perp = (b_x, b_y)$ - прицельный параметр. Этот параметр является существенным, так как в отличие от плоской волны бesselевы пучки имеют значительно более сложную внутреннюю структуру. В частности, распределение их интенсивности в поперечном направлении (в плоскости xy) не однородно, а состоит из концентрических колец высокой и низкой интенсивности. Направление локального потока энергии также существенно меняется в пределах волнового фронта. Поэтому можно ожидать, что свойства фотоэлектронов сильно зависят от положения \mathbf{b}_\perp атома мишени относительно оси бesselева пучка.

С помощью «закрученного» матричного элемента (5.16) можно найти угловое распределение фотоэлектронов. Это сечение зависит как от состояния поляризации падающих фотонов, так и от пространственного расположения мишени. Мы проведем наш анализ для простейшего случая однородной макроскопической мишени, состоящей из атомов, случайно и равномерно распределенных в плоскости xy . Ниже мы рассмотрим УРФ для различных состояний поляризации падающего света на такую мишень.

5.2.1 Циркулярно поляризованный закрученный свет

Чтобы получить выражение для УРФ в случае ионизации макроскопической атомной мишени закрученным светом необходимо усреднить квадрат матричного элемента (5.16) по прицельному параметру:

$$\frac{d\sigma^{(\text{tw, circ})}}{d\Omega_p}(\theta_p, \varphi_p; \theta_c) = \mathcal{N} \frac{1}{2J_i + 1} \sum_{M_i M_f m_s} \int \left| M_{M_i \lambda m_{\text{там}} M_f}^{(\text{tw})}(\mathbf{p}; \theta_c, \mathbf{b}) \right|^2 \frac{d\mathbf{b}_{\perp}}{\pi R^2}. \quad (5.17)$$

Здесь R определяет «размер» мишени, который предполагается много большим, чем характерный размер колец интенсивности в бесселевом пучке. Будем предполагать, что атом в начальном состоянии неполяризован, а состояние поляризации ни иона, ни спина электрона не детектируется. Вычисление фактора \mathcal{N} является нетривиальной задачей, так как требует переопределения понятия сечения для случая закрученного света. Здесь мы будем следовать понятию сечения, определенному в [173].

Подставляя матричный элемент (5.16) в уравнение (5.17) и проводя необходимые алгебраические преобразования, можно получить выражение для УРФ в случае циркулярно поляризованного бесселева света. Рассмотрим этот вопрос подробнее.

Подставим матричный элемент (5.16) в уравнение (5.17):

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma^{(\text{tw, circ})}}{d\Omega_p}(\theta_p, \varphi_p; \theta_c) &= \mathcal{N} \frac{1}{2J_i + 1} \sum_{M_i M_f m_s} \int e^{i(\mathbf{k}'_{\perp} - \mathbf{k}_{\perp})\mathbf{b}_{\perp}} \times \\ &\times a_{\mathbf{k}_{\perp} m_{\text{там}}}(\mathbf{k}_{\perp}) a_{\mathbf{k}'_{\perp} m_{\text{там}}}^*(\mathbf{k}'_{\perp}) M_{M_i \lambda M_f}^{(\text{pl})}(\mathbf{k}, \mathbf{p}) M_{M_i \lambda M_f}^{(\text{pl})*}(\mathbf{k}', \mathbf{p}) \frac{d^2 \mathbf{k}_{\perp}}{4\pi^2} \frac{d^2 \mathbf{k}'_{\perp}}{4\pi^2} \frac{d\mathbf{b}_{\perp}}{\pi R^2} = \\ &= \mathcal{N} \frac{1}{2J_i + 1} \sum_{M_i M_f m_s} \int |a_{\mathbf{k}_{\perp} m_{\text{там}}}(\mathbf{k}_{\perp})|^2 \left| M_{M_i \lambda M_f}^{(\text{pl})}(\mathbf{k}, \mathbf{p}) \right|^2 \frac{d^2 \mathbf{k}_{\perp}}{4\pi^2}. \end{aligned} \quad (5.18)$$

Используя явный вид амплитуды $a_{\mathbf{k}_{\perp} m_{\text{там}}}(\mathbf{k}_{\perp})$ и соотношение $|\delta(k_{\perp} - \kappa_{\perp})|^2 = R/\pi \delta(k_{\perp} - \kappa_{\perp})$ (см. уравнение (24) из [173]), получаем

$$\frac{d\sigma^{(\text{tw, circ})}}{d\Omega_p}(\theta_p, \varphi_p; \theta_c) = \mathcal{N} \frac{1}{2J_i + 1} \sum_{M_i M_f m_s} \int \left| M_{M_i \lambda M_f}^{(\text{pl})}(\mathbf{k}, \mathbf{p}) \right|^2 \frac{d\varphi_k}{2\pi}. \quad (5.19)$$

Здесь матричный элемент $M_{M_i \lambda M_f}^{(\text{pl})}(\mathbf{k}, \mathbf{p})$ рассчитывается для волнового вектора фотона $\mathbf{k} = k(\sin \theta_c \cos \varphi_k, \sin \theta_c \sin \varphi_k, \cos \theta_c)$, для которого $k = c\omega$, а θ_c является начальным параметром.

Можно выполнить интегрирование по азимутальному углу φ_k аналитически, если переписать плосковолновой матричный элемент (5.10) в виде

$$M_{M_i \lambda M_f}^{(pl)}(\mathbf{k}, \mathbf{p}) = \sum_{LMp} (i\lambda)^p D_{M\lambda}^L(\hat{\mathbf{k}}) G_{LM}(\mathbf{p}), \quad (5.20)$$

где мы ввели обозначение

$$G_{LM}(\mathbf{p}) = \sqrt{2\pi} i^L \sum_{\kappa\mu} \sum_{J_t M_t} \frac{\hat{l}\hat{L}}{\hat{J}_t} (l0, \frac{1}{2}m_s | jm_s) D_{\mu m_s}^{j*}(\hat{\mathbf{p}}) \times \\ \times (J_f M_f, j\mu | J_t M_t) (J_i M_i, LM | J_t M_t) \langle (\alpha_f J_f, \varepsilon\kappa) J_t || H_\gamma(pL) || \alpha_i J_i \rangle \quad (5.21)$$

Подставляя (5.21) в (5.20) и используя соотношение $\int_0^\infty e^{i(M-M')\varphi_k} d\varphi_k = 2\pi\delta_{MM'}$, получаем

$$\frac{d\sigma^{(tw, circ)}}{d\Omega_p}(\theta_p, \varphi_p; \theta_c) = \mathcal{N} \frac{1}{2J_i + 1} \times \\ \times \sum_{M_i M_f m_s} \sum_{LL'pp'} \sum_M (i\lambda)^{p-p'} d_{M\lambda}^L(\theta_c) d_{M\lambda}^{L'}(\theta_c) G_{LM}(\mathbf{p}) G_{L'M}^*(\mathbf{p}), \quad (5.22)$$

где $d_{mm'}^j(\theta)$ – малая вещественнозначная D -функция Вигнера, [76]. Чтобы найти более практичное выражение, запишем уравнение (5.22) в форме

$$\frac{d\sigma^{(tw, circ)}}{d\Omega_p}(\theta_p, \varphi_p; \theta_c) = \mathcal{N} \frac{2\pi}{2J_i + 1} \sum_{LL'pp'} i^{L-L'} (i\lambda)^{p-p'} \hat{L}\hat{L}' \sum_{J_t J_t' \kappa \kappa'} \mathcal{Z} \hat{l}\hat{l}' \times \\ \times (\hat{J}_t \hat{J}_t')^{-1} \langle (\alpha_f J_f, \varepsilon\kappa) J_t || H_\gamma(pL) || \alpha_i J_i \rangle \langle (\alpha_f J_f, \varepsilon\kappa') J_t' || H_\gamma(p'L') || \alpha_i J_i \rangle^*, \quad (5.23)$$

где

$$\mathcal{Z} = \sum_{\substack{M_i M_f m_s M \\ \mu\mu' M_t M_t'}} (l0, \frac{1}{2}m_s | jm_s) (J_f M_f, j\mu | J_t M_t) (J_i M_i, LM | J_t M_t) \times \\ \times (l'0, \frac{1}{2}m_s | j'm_s) (J_f M_f, j'\mu' | J_t' M_t') (J_i M_i, L'M | J_t' M_t') \times \\ \times D_{\mu m_s}^{j*}(\hat{\mathbf{p}}) D_{\mu' m_s}^{j'}(\hat{\mathbf{p}}) d_{M\lambda}^L(\theta_c) d_{M\lambda}^{L'}(\theta_c). \quad (5.24)$$

Суммирование по проекциям в (5.24) можно выполнить аналитически следующим образом: сначала мы суммируем произведение четырех коэффициентов

Клебша-Гордана по $M_i M_f M_t M'_t$, используя формулу (A.91) из [76]:

$$\begin{aligned} & \sum_{M_i M_f M_t M'_t} (J_f M_f, j \mu | J_t M_t) (J_i M_i, L M | J_t M_t) (J_f M_f, j' \mu' | J'_t M'_t) \times \\ & \times (J_i M_i, L' M | J'_t M'_t) = (-1)^{J_t - J'_t + j - j'} \sum_{s \sigma} (\hat{s} \hat{J}_t \hat{J}'_t)^2 (\hat{L} \hat{L}')^{-1} (j - \mu, s \sigma | L - M) \times \\ & \times (j' - \mu', s \sigma | L' - M) \left\{ \begin{matrix} J_f & J_t & j \\ L & s & J_i \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} J_f & J'_t & j' \\ L' & s & J_i \end{matrix} \right\}. \end{aligned} \quad (5.25)$$

Затем, умножая D -функции, получаем

$$\begin{aligned} \mathcal{Z} &= (-1)^{J_t - J'_t + j - j'} (\hat{s} \hat{J}_t \hat{J}'_t)^2 (\hat{L} \hat{L}')^{-1} \times \\ & \times \sum_{s m_s} \sum_{J M_1 M_2 M} \sum_{\sigma \mu \mu'} (-1)^{m_s - \mu} (j - \mu, s \sigma | L - M) \times \\ & \times (j' - \mu', s \sigma | L' - M) (j - \mu, j' \mu' | J M_1) \times \\ & \times (j - m_s, j' m_s | J M_2) D_{M_1 M_2}^J(\hat{\rho}) \delta_{M_2 0}(l 0, \frac{1}{2} m_s | j m_s) \times \\ & \times (l' 0, \frac{1}{2} m_s | j' m_s) \left\{ \begin{matrix} J_f & J_t & j \\ L & s & J_i \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} J_f & J'_t & j' \\ L' & s & J_i \end{matrix} \right\} d_{M \lambda}^L(\theta_c) d_{M \lambda}^{L'}(\theta_c). \end{aligned} \quad (5.26)$$

Далее мы суммируем произведения трех коэффициентов Клебша-Гордана по $\mu \mu' \sigma$:

$$\begin{aligned} & \sum_{\mu \mu' \sigma} (j - \mu, s \sigma | L - M) (j' - \mu', s \sigma | L' - M) (j - \mu, j' \mu' | J M_1) (-1)^{-\mu} = \\ & = (-1)^{s - j - j' - M} \hat{L} \hat{L}' (L - M, L' M | J 0) \left\{ \begin{matrix} L & L' & J \\ j' & j & s \end{matrix} \right\} \delta_{M_1 0}, \end{aligned} \quad (5.27)$$

и по m_s :

$$\begin{aligned} & \sum_{m_s} (-1)^{m_s} (l 0, \frac{1}{2} m_s | j m_s) (l' 0, \frac{1}{2} m_s | j' m_s) (j - m_s, j' m_s | J 0) = \\ & = (-1)^{j' + j + \frac{3}{2}} \hat{j} \hat{j}' (l 0, l' 0 | J 0) \left\{ \begin{matrix} j & j' & J \\ l' & l & \frac{1}{2} \end{matrix} \right\}. \end{aligned} \quad (5.28)$$

В результате получаем:

$$\begin{aligned} \mathcal{Z} &= \sum_{s J M} (-1)^{J_t - J'_t + s - j' + j + \frac{3}{2}} (-1)^{J - M} (\hat{s} \hat{J}_t \hat{J}'_t)^2 \hat{j} \hat{j}' \times \\ & \times (l 0, l' 0 | J 0) (L - M, L' M | J 0) \left\{ \begin{matrix} J_f & j & J_t \\ L & J_i & s \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} J_f & j' & J'_t \\ L' & J_i & s \end{matrix} \right\} \times \\ & \times \left\{ \begin{matrix} j & j' & J \\ L' & L & s \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} j & j' & J \\ l' & l & \frac{1}{2} \end{matrix} \right\} d_{M \lambda}^L(\theta_c) d_{M \lambda}^{L'}(\theta_c) P_J(\cos \theta_p), \end{aligned} \quad (5.29)$$

где $P_n(x)$ – полином Лежандра n -го порядка. После этого суммируем по M :

$$\begin{aligned} & \sum_M (-1)^{-M} (L - M, L'M | J0) d_{M\lambda}^L(\theta_c) d_{M\lambda}^{L'}(\theta_c) = \\ & = \sum_M (-1)^{-\lambda} (L - M, L'M | J0) D_{-M-\lambda}^L(0, \theta_c, 0) D_{M\lambda}^{L'}(0, \theta_c, 0) = \\ & = (-1)^{-\lambda} (L - \lambda, L'\lambda | J0) P_J(\cos \theta_c), \end{aligned} \quad (5.30)$$

и по s :

$$\begin{aligned} & \sum_s (-1)^s \hat{s}^2 \begin{Bmatrix} J_f & j & J_t \\ & L & J_i & s \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} J_f & j' & J'_t \\ & L' & J_i & s \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} j & j' & J \\ & L' & L & s \end{Bmatrix} = \\ & = (-1)^{-J_f - J_i - L - j - j' - L' - J_t - J - J'_t} \times \begin{Bmatrix} J_t & J & J'_t \\ & j' & J_f & j \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} J_t & J & J'_t \\ & L' & J_i & L \end{Bmatrix}. \end{aligned} \quad (5.31)$$

Собирая результаты (5.29)–(5.31), получаем:

$$\begin{aligned} \mathcal{Z} & = (-1)^{J_i - J_f - \lambda - \frac{1}{2}} (\hat{J}_t \hat{J}'_t)^2 \hat{j} \hat{j}' \sum_J (l0, l'0 | J0) (L\lambda, L' - \lambda | J0) \times \\ & \times \begin{Bmatrix} J_t & J'_t & J \\ & j' & j & J_f \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} J_t & J'_t & J \\ & L' & L & J_i \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} j & j' & J \\ & l' & l & \frac{1}{2} \end{Bmatrix} P_J(\cos \theta_p) P_J(\cos \theta_c). \end{aligned} \quad (5.32)$$

Подставляя (5.32) в (5.23), окончательно получаем для углового распределения фотоэлектронов:

$$\begin{aligned} & \frac{d\sigma^{(\text{tw, circ})}}{d\Omega_p}(\theta_p, \varphi_p; \theta_c) = \mathcal{N} \frac{2\pi}{2J_i + 1} \sum_J P_J(\cos \theta_p) P_J(\cos \theta_c) \times \\ & \times \sum_{\kappa\kappa'} \sum_{J_t J'_t L L' p p'} i^{L-L'} \hat{l} \hat{l}' \hat{J}_t \hat{J}'_t \hat{L} \hat{L}' \hat{j} \hat{j}' (i\lambda)^{p-p'} (-1)^{\lambda + J_i - J_f + \frac{1}{2}} \times \\ & \times (L\lambda, L' - \lambda | J0) (l0, l'0 | J0) \begin{Bmatrix} j & j' & J \\ & l' & l & \frac{1}{2} \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} J_t & J'_t & J \\ & L' & L & J_i \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} J_t & J'_t & J \\ & j' & j & J_f \end{Bmatrix} \times \\ & \times \langle (\alpha_f J_f, \varepsilon\kappa) J_t || H_\gamma(pL) || \alpha_i J_i \rangle \langle (\alpha_f J_f, \varepsilon\kappa') J'_t || H_\gamma(p'L') || \alpha_i J_i \rangle^*. \end{aligned} \quad (5.33)$$

Предельный случай плоских волн можно получить из (5.33), полагая $\theta_c = 0$. Тогда $P_J(\cos \theta_c) = 1$, и, сравнивая полученное выражение с (5.13), мы видим, что они совпадают. Таким образом, мы получаем результат, который можно сформулировать как **Утверждение 1**:

Для бесселевых пучков циркулярной поляризации и однородной макроскопической мишени, состоящей из неполяризованных атомов, случайно и

равномерно распределенных в плоскости, перпендикулярной оси распространения пучка, влияние закручивания на угловое распределение фотоэлектронов выражается в домножении каждого коэффициента при полиноме Лежандра $P_k(\cos \theta_p)$ на множитель вида $P_k(\cos \theta_c)$, где θ_c – угол раскрытия конуса закрученного излучения. Данный результат не зависит от количества учитываемых мультиполей и структуры мишени.

5.2.2 Линейно поляризованный закрученный свет

В предыдущем подразделе мы рассмотрели ионизацию атома закрученным светом, характеризующимся вполне определенными значениями проекции полного углового момента (ТАМ) $m_{\text{там}}$ и спиральностью λ . В параксиальном режиме, соответствующем малым значениям угла раскрытия $\theta_c \ll 1$, этот случай соответствует хорошо известному случаю света с круговой поляризацией. Теперь обратимся к случаю, который можно рассматривать как «закрученный» аналог плосковолнового линейно поляризованного света. Векторный потенциал закрученного света, «линейно поляризованного» в плоскости xz , можно записать в виде

$$\mathbf{A}_{\kappa_{\perp} \parallel}^{\text{tw}} = \frac{i}{\sqrt{2}} \left(\mathbf{A}_{\kappa_{\perp} m_{\text{там}}=m_{\text{оам}}+1, \lambda=+1}^{\text{tw}} - \mathbf{A}_{\kappa_{\perp} m_{\text{там}}=m_{\text{оам}}-1, \lambda=-1}^{\text{tw}} \right), \quad (5.34)$$

т.е. как разность двух векторных потенциалов (5.14), полученных для разных проекций ТАМ и разных спиральностей. Физический смысл уравнения (5.34) становится ясным, если записать это выражение в параксиальном режиме

$$\mathbf{A}_{\kappa_{\perp} \parallel}^{\text{tw}} \approx \mathbf{e}_x J_{m_{\text{оам}}}(\kappa_{\perp} r_{\perp}) e^{im_{\text{оам}}\varphi} e^{ik_z z}, \quad (5.35)$$

где мы применили подход из [164]. $m_{\text{оам}}$ можно рассматривать как проекцию орбитального углового момента света (ОАМ).

Использование общего выражения для векторного потенциала линейно поляризованного излучения (5.34) позволяет выразить матричный элемент фотоионизации:

$$M_{M_i M_f \parallel}^{(\text{tw})}(\mathbf{p}; \theta_c, \mathbf{b}) = \frac{i}{\sqrt{2}} \left(M_{M_i \lambda=+1 m_{\text{там}}=m_{\text{оам}}+1}^{(\text{tw})} M_f(\mathbf{p}; \theta_c, \mathbf{b}) - M_{M_i \lambda=-1 m_{\text{там}}=m_{\text{оам}}-1}^{(\text{tw})} M_f(\mathbf{p}; \theta_c, \mathbf{b}) \right), \quad (5.36)$$

в терминах плосковолновых матричных элементов (5.16). Применяя это выражение и выполняя алгебраические операции, аналогичные приведенным в предыдущем подразделе, мы можем получить УРФ при ионизации линейно поляризованным закрученным светом.

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma^{(\text{tw}, \text{lin})}}{d\Omega_p}(\theta_p, \varphi_p; \theta_c) &= \mathcal{N} \frac{1}{2J_i + 1} \sum_{M_i M_f m_s} \int \left| M_{M_i M_f}^{(\text{tw})}(\mathbf{p}; \theta_c, \mathbf{b}) \right|^2 \frac{d\mathbf{b}_\perp}{\pi R^2} = \\ &= \mathcal{N} \frac{1}{2J_i + 1} \sum_{M_i M_f m_s} \sum_{\lambda, \lambda'} \int M_{M_i \lambda M_f}^{(\text{pl})}(\mathbf{k}, \mathbf{p}) M_{M_i \lambda' M_f}^{(\text{pl})*}(\mathbf{k}, \mathbf{p}) e^{i(\lambda - \lambda')\varphi_k} \frac{d\varphi_k}{2\pi}. \end{aligned} \quad (5.37)$$

При $\theta_c \rightarrow 0$ это выражение сводится к хорошо известному результату в плосковолновом случае. Действительно, используя асимптотическое выражение для D -функции Вигнера

$$D_{M\lambda}^L(\varphi_k, \theta_c, 0) \approx e^{-i\lambda\varphi_k} \delta_{\lambda M}, \quad (5.38)$$

матричный элемент плосковолновой фотоионизации можно записать как

$$\begin{aligned} M_{M_i \lambda M_f}^{(\text{pl})}(\mathbf{k}, \mathbf{p}) &\equiv M_{M_i \lambda M_f}^{(\text{pl})}(\theta_c, \varphi_k, \mathbf{p}) \approx e^{-i\lambda\varphi_k} M_{M_i \lambda M_f}^{(\text{pl})}(\theta_c = 0, \varphi_k = 0, \mathbf{p}) \equiv \\ &\equiv e^{-i\lambda\varphi_k} M_{M_i \lambda M_f}^{(\text{pl})}(0, \mathbf{p}), \end{aligned} \quad (5.39)$$

где последний матричный элемент описывает плосковолновое излучение, распространяющееся вдоль оси квантования z . Подставляя (5.39) в (5.37) получаем

$$\frac{d\sigma^{(\text{tw}, \text{lin})}}{d\Omega_p}(\theta_p, \varphi_p; \theta_c) = \mathcal{N} \frac{1}{2J_i + 1} \sum_{M_i M_f m_s} \sum_{\lambda, \lambda'} M_{M_i \lambda M_f}^{(\text{pl})}(0, \mathbf{p}) M_{M_i \lambda' M_f}^{(\text{pl})*}(0, \mathbf{p}). \quad (5.40)$$

Напомним, что $\hat{\mathbf{p}} \equiv \{\varphi_p, \theta_p, 0\}$ и $\hat{\mathbf{k}} \equiv \{\varphi_k, \theta_c, 0\}$. Чтобы упростить уравнение (5.37), мы подставим в него сперва матричные элементы (5.10). В результате чего получим:

$$\begin{aligned}
\frac{d\sigma^{(\text{tw}, \text{lin})}}{d\Omega_p}(\theta_p, \varphi_p; \theta_c) &= \frac{\mathcal{N}}{2J_i + 1} \sum_{M_i M_f m_s} \sum_{\lambda \lambda'} \int d\varphi_k e^{i(\lambda - \lambda')\varphi_k} \times \\
&\times \sum_{\substack{LL' J_t J'_t \\ pp' \kappa \kappa'}} \sum_{\substack{MM' \mu \mu' \\ Mt M'_t}} i^{L-L'} (i\lambda)^p (-i\lambda')^{p'} \hat{l} \hat{l}' \hat{L} \hat{L}' (\hat{J}_t \hat{J}'_t)^{-1} \times \\
&\times (l0, \frac{1}{2}m_s | jm_s) (l'0, \frac{1}{2}m_s | j'm_s) (J_f M_f, j\mu | J_t M_t) (J_f M_f, j'\mu' | J'_t M'_t) \times \\
&\times (J_i M_i, LM | J_t M_t) (J_i M_i, L'M' | J'_t M'_t) D_{\mu m_s}^{j*}(\hat{\mathbf{p}}) D_{\mu' m_s}^{j'}(\hat{\mathbf{p}}) D_{M\lambda}^L(\hat{\mathbf{k}}) D_{M'\lambda'}^{L'}(\hat{\mathbf{k}}) \times \\
&\times \langle (\alpha_f J_f, \varepsilon \kappa) J_t || H_\gamma(pL) || \alpha_i J_i \rangle \langle (\alpha_f J_f, \varepsilon \kappa') J'_t || H_\gamma(p'L') || \alpha_i J_i \rangle^*. \quad (5.41)
\end{aligned}$$

Теперь проведем суммирование в соответствии с формулами:

$$\begin{aligned}
&\sum_{M_i M_f M_t M'_t} (J_f M_f, j\mu | J_t M_t) (J_i M_i, LM | J_t M_t) (J_f M_f, j'\mu' | J'_t M'_t) \times \\
&\times (J_i M_i, L'M' | J'_t M'_t) = (-1)^{J_f - J_i - L + L' + j + j' - M' - \mu'} (\hat{J}_t \hat{J}'_t)^2 \times \\
&\times \sum_{s\sigma} (L' - M', LM | s\sigma) (j' - \mu', j\mu | s\sigma) \begin{Bmatrix} J_t & J'_t & s \\ L' & L & J_i \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} J_t & J'_t & s \\ j' & j & J_f \end{Bmatrix}; \quad (5.42)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&\sum_{\mu \mu'} (-1)^{-\mu'} (j' - \mu', j\mu | s\sigma) D_{\mu m_s}^{j*}(\hat{\mathbf{p}}) D_{\mu' m_s}^{j'}(\hat{\mathbf{p}}) = \\
&= (-1)^{-m_s + 2\sigma} (j - m_s, j' m_s | s0) D_{0\sigma}^s(\hat{\mathbf{p}}^{-1}); \quad (5.43)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&\sum_{MM'} (-1)^{-M'} (L' - M', LM | s\sigma) D_{M\lambda}^L(\hat{\mathbf{k}}) D_{M'\lambda'}^{L'}(\hat{\mathbf{k}}) = \\
&= (-1)^{\lambda - \sigma} (L' - \lambda', L\lambda | s\lambda - \lambda') D_{\lambda - \lambda' \sigma}^s(\hat{\mathbf{k}}^{-1}). \quad (5.44)
\end{aligned}$$

Здесь мы ввели обозначения $\hat{\mathbf{p}}^{-1} \equiv \{0, \theta_p, \varphi_p\}$ и $\hat{\mathbf{k}}^{-1} \equiv \{0, \theta_c, \varphi_k\}$.

$$\begin{aligned}
&\sum_{m_s} (-1)^{m_s} (l0, \frac{1}{2}m_s | jm_s) (l'0, \frac{1}{2}m_s | j'm_s) (j - m_s, j' m_s | s0) = \\
&= (-1)^{j' + j + \frac{3}{2}} \hat{j} \hat{j}' \times (l0, l'0 | s0) \begin{Bmatrix} j & j' & s \\ l' & l & \frac{1}{2} \end{Bmatrix}. \quad (5.45)
\end{aligned}$$

Наконец, воспользуемся интегралом

$$\int d\varphi_k e^{i(\lambda-\lambda')\varphi_k} D_{\lambda-\lambda'\sigma}^s(\hat{\mathbf{k}}^{-1}) = 2\pi d_{\sigma\sigma}^s(\theta_c) \delta_{\sigma,\lambda-\lambda'} \quad (5.46)$$

и заметим, что

$$D_{0\sigma}^s(\hat{\mathbf{p}}^{-1}) = (-1)^\sigma \sqrt{\frac{4\pi}{2s+1}} Y_{s\sigma}^*(\hat{\mathbf{p}}). \quad (5.47)$$

Собирая результаты (5.41)-(5.47) и заменяя индексы суммирования $s\sigma \rightarrow JM$, мы получаем:

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma^{(\text{tw}, \text{lin})}}{d\Omega_p}(\theta_p, \varphi_p; \theta_c) &= \mathcal{N} \frac{2\pi}{2J_i+1} \sum_J \sum_{M=0, \pm 2} \sqrt{\frac{4\pi}{2J+1}} Y_{JM}^*(\theta_p, \varphi_p) d_{MM}^J(\theta_c) \times \\ &\times \sum_{\lambda\lambda'} \delta_{M, \lambda-\lambda'} \sum_{\kappa\kappa'} \sum_{J_t J_t' L L' p p'} i^{L-L'} (i\lambda)^p (-i\lambda')^{p'} (-1)^{\lambda+J_i-J_f+\frac{1}{2}} \hat{l} \hat{l}' \hat{L} \hat{L}' \hat{J}_t \hat{J}_t' \hat{j} \hat{j}' \times \\ &\times (l0, l'0 | J0)(L\lambda, L' -\lambda' | JM) \begin{Bmatrix} j & j' & J \\ l' & l & \frac{1}{2} \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} J_t & J_t' & J \\ L' & L & J_i \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} J_t & J_t' & J \\ j' & j & J_f \end{Bmatrix} \times \\ &\times \langle (\alpha_f J_f, \varepsilon\kappa) J_t || H_\gamma(pL) || \alpha_i J_i \rangle \langle (\alpha_f J_f, \varepsilon\kappa') J_t' || H_\gamma(p'L') || \alpha_i J_i \rangle^*. \end{aligned} \quad (5.48)$$

При $\theta_c = 0$: $d_{MM}^J(0) = 1$, и тогда мы получаем результат, который можно вновь сформулировать как **Утверждение 2**:

Для бесселевых пучков линейной поляризации и однородной макроскопической мишени, состоящей из неполяризованных атомов, случайно и равномерно распределенных в плоскости, перпендикулярной оси распространения пучка, влияние закручивания на угловое распределение фотоэлектронов выражается в домножении каждого коэффициента при сферической гармонике $Y_{kq}(\theta_p, \varphi_p)$ на множитель вида $d_{qq}^k(\theta_c)$, где θ_c – угол раскрытия конуса закрученного излучения. Данный результат не зависит от количества учитываемых мультиполей и структуры мишени.

5.3 Ионизация атома гелия закрученным бесселевым светом в области низших автоионизационных резонансов

Основным следствием доказанных утверждений является возможность использовать известную параметризацию УРФ при фотоионизации плосковол-

новым излучением через параметры анизотропии β, γ и δ ([167]) также для случая фотоионизации закрученным излучением. Разница между «плоскими» и «закрученными» УРФ сводится к дополнительным геометрическим множителям, зависящим от угла раскрытия конуса закрученного излучения θ_c , при этом параметры анизотропии остаются неизменными. Это дает возможность рассчитывать их разными методами и в различных моделях. Это также означает, что можно ожидать более выраженного изменения формы УРФ при существенном изменении хотя бы одного из параметров анизотропии.

Для иллюстрации наших представлений рассмотрим конкретный случай – фотоионизацию атома гелия в окрестности низших автоионизационных состояний (АИС): дипольного $2s2p [^1P_1]$ и квадрупольного $2p^2 [^1D_2]$. Расчет амплитуд дипольной и квадрупольной фотоионизации выполнялся с помощью *B*-сплайнового R-матричного кода [2] в рамках схемы LS-связи для описания начального атомного и конечных ионных состояний. Все волновые функции были получены многоконфигурационным методом самосогласованного поля Хартри-Фока с использованием кода MCHF [1]. Для начального состояния в качестве первичной оценки мы выполнили оптимизацию $1s$ -орбитали методом Хартри-Фока (HF) на состоянии $1s^2 [^1S]$. Затем мы добавили конфигурации той же четности $1s2s, 1s3s, 2s^2, 2s3s, 2p^2, 2p3p, 3p^2, 3d^2$ к описанию основного состояния, оптимизируя их все вместе на терме 1S . Для шести конечных ионных состояний (мишеней) мы использовали одноконфигурационные представления $1s [^2S], 2s [^2S], 2p [^2P], 3s [^2S], 3p [^2P], 3d [^2D]$. Сечения дипольной и квадрупольной фотоионизации представлены на рисунке 5.2а.

Известно, что при ионизации s -оболочки: $\beta = 2$ и $\delta = 0$. Значит, γ остается единственным параметром, который может изменяться с энергией фотона. Недипольный параметр γ характеризует интерференцию между электрической дипольной ($E1$) и квадрупольной ($E2$) амплитудами фотоионизации. Следует ожидать наиболее резкой модуляции этого параметра, когда сечение фотоионизации $E2$ становится сравнимым или даже преобладает над фотоионизацией $E1$. Например, такая ситуация наблюдается при фотоионизации гелия вблизи дипольного $2s2p [^1P_1]$ и квадрупольного $2p^2 [^1D_2]$ АИС резонансов. При энергии фотона ≈ 60.18 эВ, сечение дипольной фотоионизации $E1$ стремится к нулю, а именно $\sim 10^{-4}$ Мб. Следовательно, в этой области становится сопоставимым вклад квадрупольной фотоионизации $E2$ (см. рисунок 5.2а).

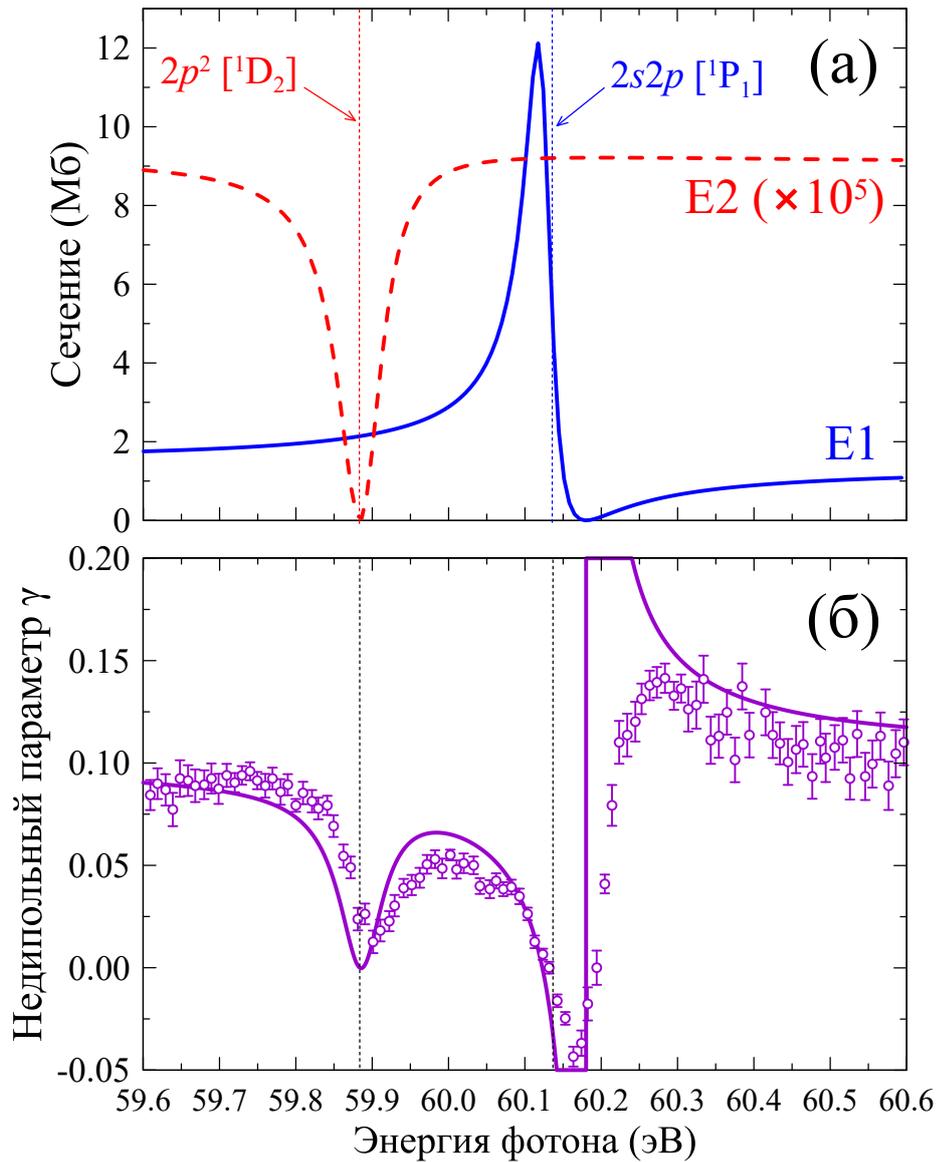


Рисунок 5.2 — (а) Сечения дипольной $E1$ (сплошная синяя линия) и квадрупольной $E2$ (красная пунктирная линия) фотоионизации гелия. (б) Недипольный параметр γ углового распределения фотоэлектронов. Сплошная линия представляет собой результаты теоретического моделирования, открытые кружки — экспериментальные данные из [174].

Зависимость параметра γ от энергии фотона представлена на рисунке 5.2б вместе с экспериментальными данными из [174]. Сравнение настоящих теоретических результатов с экспериментальными данными показывает значительное расхождение около энергии фотона 60.2 эВ. Этот вопрос подробно изучался в работе [175]. Наиболее вероятной и правдоподобной причиной такой разницы является недооценка фонового сигнала, т.е. расхождение с теорией имеет чисто инструментальное происхождение из-за не достаточно корректной обработки

экспериментальных данных. Поэтому теоретическую спектроскопическую модель можно считать надежной.

Чтобы оценить поведение выражения для УРФ, возникающее в результате фотоионизации закрученным светом, начнем с известного плосковолнового УРФ в общем виде с учетом недипольных поправок первого порядка [176]. Выбираем систему координат S' (см. рисунок 5.3) таким образом, что ось x' является осью распространения светового пучка ($\mathbf{k} \parallel x'$), а ось z' является осью поляризации:

$$\begin{aligned} \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{S'} &= \frac{\sigma_0}{4\pi} \left(\left[1 + \frac{\beta}{4} - \frac{3}{4}P\beta + \frac{3}{2}P\beta \cos^2 \theta'_p \right] + \right. \\ &+ \left[\delta + \gamma P \cos^2 \theta'_p - \gamma \frac{P-1}{2} \right] \sin \theta'_p \cos \varphi'_p + \\ &\left. + \frac{3\beta}{4}(P-1)(\sin \theta'_p \cos \varphi'_p)^2 + \gamma \frac{P-1}{2}(\sin \theta'_p \cos \varphi'_p)^3 \right). \end{aligned} \quad (5.49)$$

В уравнении (5.49) P — степень линейной поляризации: $P = 1$ соответствует случаю линейно поляризованного света, а $P = 0$ соответствует случаю циркулярно поляризованного света. Для удобства все комбинации синусов и косинусов в уравнении (5.49) можно выразить через сферические гармоники $Y_{lm}(\theta'_p, \varphi'_p)$. Чтобы применить утверждения, полученные в разделе 5.2, нам нужно преобразовать уравнение (5.49) из координатной системы S' в S , в которой ось x — ось поляризации, а ось z — направление распространения пучка. Преобразование сферических гармоник при вращении системы координат, описываемом тройкой углов Эйлера $R = \{\alpha_R; \beta_R; \gamma_R\}$, дается выражением, [76]:

$$Y_{KQ}(\theta'_p, \varphi'_p) = \sum_Q D_{QQ'}^K(\alpha_R; \beta_R; \gamma_R) Y_{KQ}(\theta_p, \varphi_p). \quad (5.50)$$

Преобразование $S' \rightarrow S$ ($z' \rightarrow x$; $x' \rightarrow z$) можно осуществить путём вращения $R = \{0; \frac{\pi}{2}; \pi\}$. Тогда уравнение (5.49) примет вид:

$$\begin{aligned} \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_S &= \frac{\sigma_0}{4\pi} \left(1 - \frac{\beta}{2} \sqrt{\frac{4\pi}{5}} \left[Y_{20}(\theta_p, \varphi_p) - \frac{P\sqrt{6}}{2} (Y_{2-2}(\theta_p, \varphi_p) + \right. \right. \\ &+ \left. \left. Y_{2+2}(\theta_p, \varphi_p)) \right] + \left(\delta + \frac{\gamma}{5} \right) \sqrt{\frac{4\pi}{3}} Y_{10}(\theta_p, \varphi_p) - \frac{\gamma}{5} \sqrt{\frac{4\pi}{7}} \left[Y_{30}(\theta_p, \varphi_p) - \right. \right. \\ &\left. \left. - P \sqrt{\frac{5}{6}} (Y_{3-2}(\theta_p, \varphi_p) + Y_{3+2}(\theta_p, \varphi_p)) \right] \right). \end{aligned} \quad (5.51)$$

Уравнение (5.51) является отправной точкой для анализа УРФ, возникающих при фотоионизации гелия закрученным излучением. На рисунках 5.4а,б,в представлены угловые распределения, рассчитанные для $P = 0$ и $P = 1$ при трех различных энергиях фотона: 59.8 эВ (ниже резонансной области), 60.178 эВ (непосредственно перед минимумом $2s2p[{}^1P_1]$ дипольного резонанса), и 60.18 эВ (точно в минимуме).

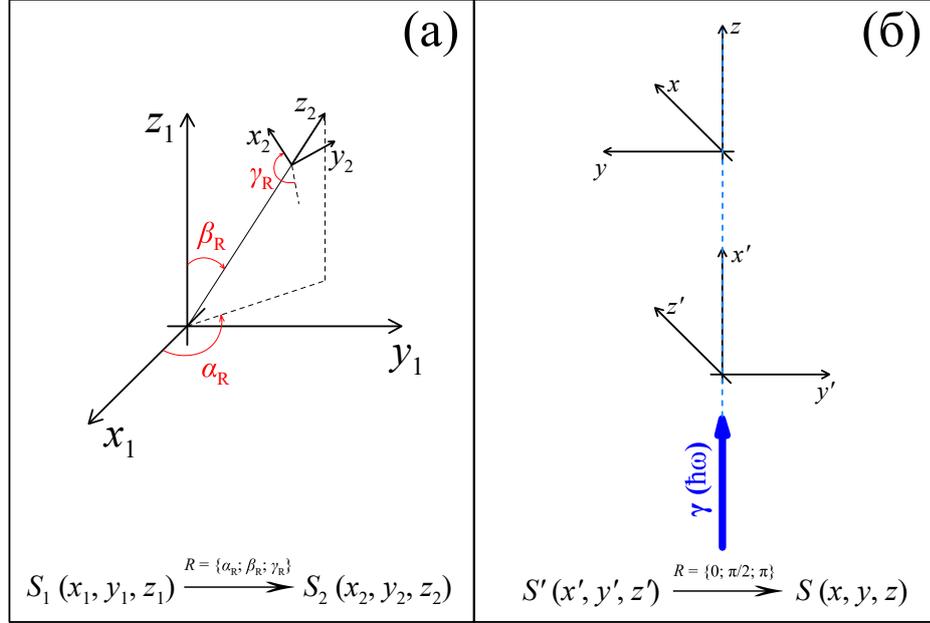


Рисунок 5.3 — (а) Общее преобразование между системами координат S_1 и S_2 при повороте на тройку углов Эйлера $R = \{\alpha_R; \beta_R; \gamma_R\}$. (б) Преобразование между системами координат S' (используемой в уравнении (5.49)) и S (используемой в уравнении (5.51)), дающееся поворотом $R = \{0; \pi/2; \pi\}$.

В дальнейшем анализе мы следуем порядку рассуждений из раздела 5.2 и, следовательно, начнем с закрученного излучения циркулярной поляризации. Положим $P = 0$ в уравнении (5.51) и домножим каждую сферическую гармонику $Y_{kq}(\theta_p, \varphi_p)$ на малую D -функцию Вигнера $d_{qq}^k(\theta_c)$ в соответствии с **Утверждением 1**. Хотя утверждение предполагает использование полиномов Лежандра, при $P = 0$ уравнение (5.51) содержит только сферические гармоники вида $Y_{kq}(\theta_p, \varphi_p)$ с $q = 0$, которые эквивалентны полиномам Лежандра. После такого преобразования получаем зависимость УРФ от угла конуса закрученного излучения θ_c . Смоделированные УРФ для различных значений θ_c представлены на рисунках 5.4г,д,е. Хорошо видно, что УРФ очень чувствительны как к энергии фотонов, так и к углу θ_c . При $\omega = 59.8$ эВ в плосковолновой фотоионизации угловое распределение «чисто» дипольное. Увеличение параметра θ_c приводит к усилению в направлении вперед-назад, и УРФ становится почти

изотропным. Ближе к минимуму дипольного резонанса ($\omega = 60.178$ эВ) УРФ начинают терять общую симметрию из-за усиления недипольных эффектов. Точно в минимуме ($\omega = 60.18$ эВ в соответствии с нашими расчетами) форма УРФ становится качественно иной: преобладающая часть фотоэлектронов испускается в направлении волнового вектора падающего пучка \mathbf{k} и небольшая часть — в противоположном направлении.

Далее рассмотрим линейно поляризованный случай закрученного света, для чего положим $P = 1$ в уравнении (5.51) и домножим каждую сферическую гармонику $Y_{kq}(\theta_p, \varphi_p)$ на малую D -функцию Вигнера $d_{qq}^k(\theta_c)$ в соответствии с **Утверждением 2**. Смоделированные УРФ для различных значений θ_c представлены на рисунках 5.4ж,з,и. При $\omega = 59.8$ эВ эволюция УРФ с ростом угла θ_c не показывает каких-либо резких изменений, они становятся лишь более интенсивными в прямом и обратном направлении. Однако, уже несколько ниже минимума дипольного резонанса ($\omega = 60.178$ эВ) угловое распределение довольно заметно изменяется и происходит общее перераспределение вероятности вылета фотоэлектронов. Наконец, когда энергия фотона приближается к минимуму при $\omega = 60.18$ эВ, мы обнаруживаем существенные изменения в форме УРФ для различных значений θ_c . При $\theta_c = 30^\circ$, например, есть два доминирующих лепестка в прямом направлении и два второстепенных в обратном направлении. Переход к $\theta_c = 45^\circ$ объединяет два лепестка обратного направления в один и происходит перераспределение вероятности вылета фотоэлектронов в прямом направлении, при котором заполняется локальный минимум вдоль волнового вектора падающего пучка \mathbf{k} . При $\theta_c = 60^\circ$, формируются два дополнительных доминирующих направления эмиссии электронов в направлении обратном волновому вектору падающего пучка ($\sim 67.5^\circ$ и 290.5°), а в прямом направлении продолжается тенденция усиления вдоль волнового вектора \mathbf{k} .

Таким образом, приведенный выше анализ показал, что угловые распределения фотоэлектронов, испускаемых под действием закрученного бesselева света, очень чувствительны к параметрам падающего излучения (поляризации и углу раскрытия конуса закрученного пучка θ_c) в областях энергий, где имеет место существенное преобладание недипольных эффектов. Следовательно, можно управлять формой УРФ, манипулируя поляризацией и углом раскрытия конуса излучения θ_c .

Из вышеизложенного становится ясно, что экспериментальные угловые распределения высокой точности могут служить инструментом для выделения параметров закрученных пучков, т. е. для диагностики падающего закрученного пучка бесселева излучения. Применяя **Утверждение 1** к уравнению (5.51) в случае циркулярной поляризации ($P = 0$) закрученного пучка и записывая его в терминах полиномов Лежандра, получаем:

$$\left(\frac{d\sigma^{(\text{tw,circ})}}{d\Omega}\right)_S = \frac{\sigma_0}{4\pi} \left(1 - \frac{\beta}{2} P_2(\cos \theta_p) P_2(\cos \theta_c) + \left(\delta + \frac{\gamma}{5}\right) P_1(\cos \theta_p) P_1(\cos \theta_c) - \frac{\gamma}{5} P_3(\cos \theta_p) P_3(\cos \theta_c)\right). \quad (5.52)$$

Если ввести величины:

$$\beta_{\text{circ}}^{\text{tw}} = \beta P_2(\cos \theta_c), \quad (5.53)$$

$$\gamma_{\text{circ}}^{\text{tw}} = \gamma P_3(\cos \theta_c), \quad (5.54)$$

$$\delta_{\text{circ}}^{\text{tw}} = \left(\delta + \frac{\gamma}{5}\right) P_1(\cos \theta_c) - \frac{\gamma}{5} P_3(\cos \theta_c), \quad (5.55)$$

то уравнение (5.52) может быть параметризовано:

$$\left(\frac{d\sigma^{(\text{tw,circ})}}{d\Omega}\right)_S = \frac{\sigma_0}{4\pi} \left(1 - \frac{\beta_{\text{circ}}^{\text{tw}}}{2} P_2(\cos \theta_p) + \left(\delta_{\text{circ}}^{\text{tw}} + \frac{\gamma_{\text{circ}}^{\text{tw}}}{5}\right) P_1(\cos \theta_p) - \frac{\gamma_{\text{circ}}^{\text{tw}}}{5} P_3(\cos \theta_p)\right). \quad (5.56)$$

Уравнение (5.56) имеет ту же структуру, что и УРФ для фотоионизации плосковолновым излучением циркулярной поляризации. Поэтому, если провести эксперимент по фотоионизации как плоским, так и закрученным (бесселевым) излучением с одним и тем же атомом-мишенью и выделить параметры анизотропии β , $\beta_{\text{circ}}^{\text{tw}}$, γ , $\gamma_{\text{circ}}^{\text{tw}}$, δ , $\delta_{\text{circ}}^{\text{tw}}$, тогда становится возможным провести диагностику бесселева пучка, т. е. либо найти (в соответствии с параметризациями (5.53)-(5.55)) параметр θ_c , если он по какой-то причине совсем неизвестен, либо оценить качество подготовки закрученного пучка путем сравнения ожидаемых и экспериментально полученных значений θ_c . Зависимость параметра $\gamma_{\text{circ}}^{\text{tw}}$ от угла θ_c представлена на рисунке 5.5 вместе с экспериментальными данными из [174] для недипольного параметра γ (соответствующего $\theta_c = 0$). Последние показывают, что в настоящее время уже возможны измерения параметров

анизотропии угловых распределений достаточно высокой точности, чтобы отличать между собой различные кривые.

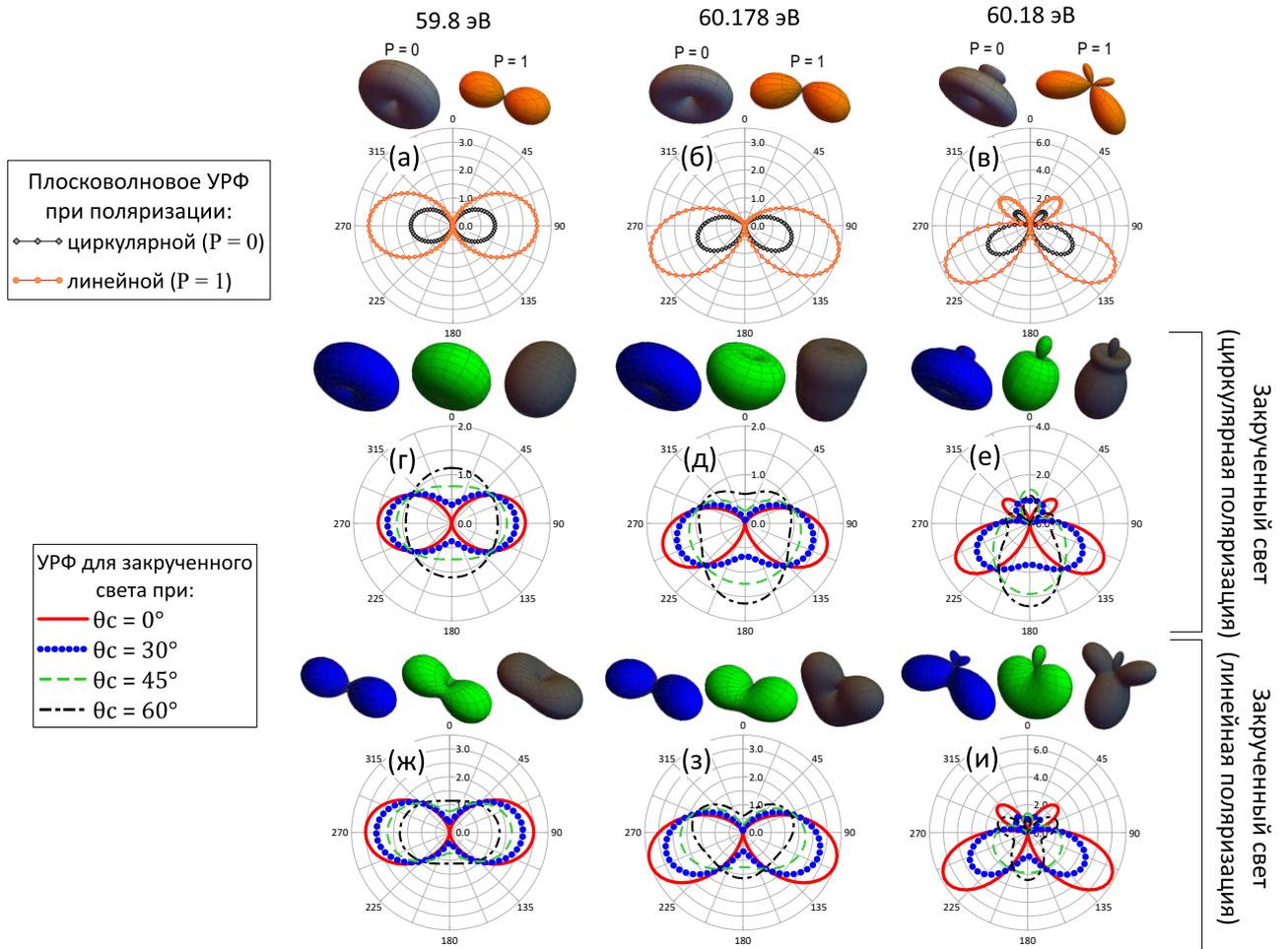


Рисунок 5.4 — (а,б,в) Смоделированные в соответствии с уравнением (5.51), УРФ для плосковолновой фотоионизации гелия (ромбы и кружки вдоль линии обозначают шаг сетки по углу). В верхней части показаны трёхмерные изображения угловых распределений для циркулярно поляризованного ($P = 0$, серый слева) и линейно поляризованного ($P = 1$, оранжевый справа) света. (г,д,е) Смоделированные в соответствии с **Утверждением 1** УРФ для фотоионизации гелия закрученным циркулярно поляризованным бесселевым пучком при различных значениях θ_c . В верхней части показаны трёхмерные изображения угловых распределений для $\theta_c = 30^\circ$; 45° и 60° (слева направо). (ж,з,и) Смоделированные в соответствии с **Утверждением 2** УРФ для фотоионизации гелия закрученным линейно поляризованным бесселевым пучком при различных значениях θ_c . В верхней части показаны трёхмерные изображения угловых распределений для $\theta_c = 30^\circ$; 45° и 60° (слева направо).

Замечание: Шаг сетки по углу для УРФ в (г-и) аналогичен шагу в (а-в). Столбцы соответствуют энергии фотона, указанной вверху рисунка: (а,г,ж) — $\omega = 59.8$ эВ; (б,д,з) — $\omega = 60.178$ эВ; (в,е,и) — $\omega = 60.18$ эВ.

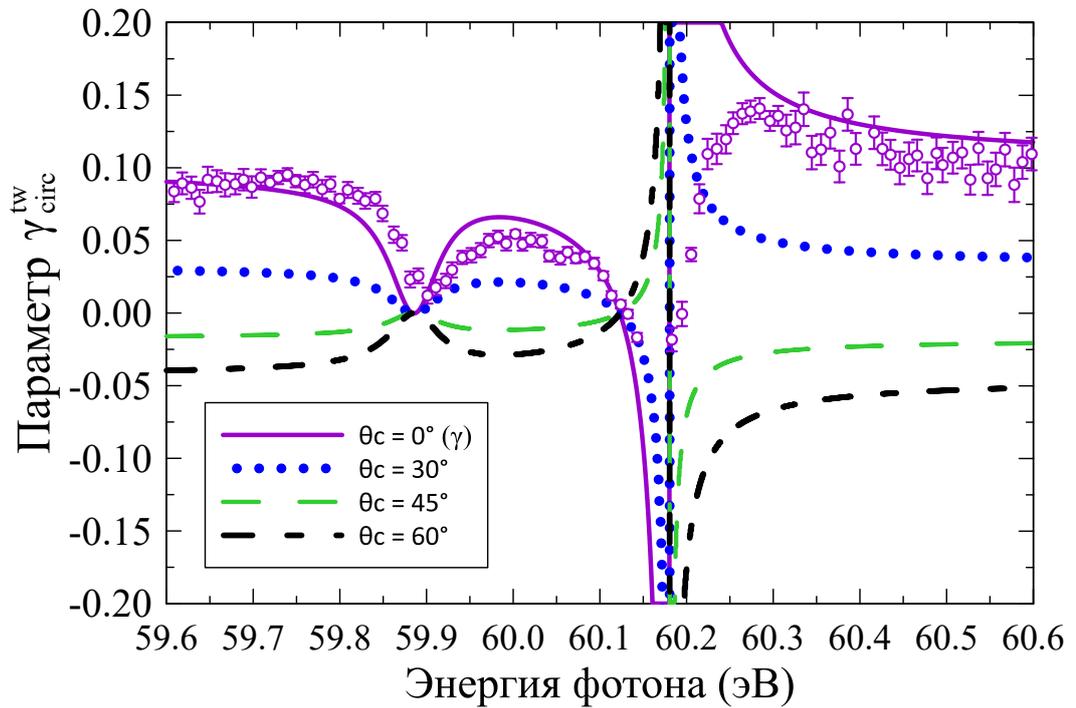


Рисунок 5.5 — Рассчитанный фактор параметризации $\gamma_{\text{circ}}^{\text{tw}}$ из уравнения (5.56) для различных значений угла закрученного пучка θ_c при фотоионизации гелия. При $\theta_c = 0^\circ$, фактор $\gamma_{\text{circ}}^{\text{tw}}$ совпадает с обычным недипольным параметром γ , изображенным на рисунке 5.26. Экспериментальные данные (кружки) взяты из [174].

Заключение

Основные результаты работы заключаются в следующем:

1. Разработана теоретическая модель, учитывающая каналы распада экзотических автоионизационных резонансов неона серии $1s^{-2}np$ с активным (participator) и пассивным (spectator) np -электроном, которая позволяет корректно описать энергетические ширины и времена жизни резонансов. При этом оказалось, что: доминирующими линиями в фотоэлектронных спектрах являются соответствующие распаду $1s^{-2}np$ -резонансов неона на конечные конфигурации иона типа $1s^12s^22p^4np$ (до 70% общего вклада); наиболее слабые линии (менее 3% общего вклада) соответствуют каналам с активным np -электроном; немаловажными (до 12% общего вклада) являются процессы со встряской электрона типа $np \rightarrow n'p$ ($n' > n$). Результаты находятся в отличном согласии с данными эксперимента, проведённого на линии SQS Европейского ЛСЭ (EuXFEL). Численное моделирование показало, что в условиях «идеального» электронного детектора (разрешение ~ 0.1 эВ) угловая анизотропия наиболее ярко наблюдается при энергии фотона, настроенной в $1s^{-2}3p$ -резонанс (981.1 эВ) и проявляется в полном исчезновении линий, соответствующих состояниям остаточного иона с конфигурацией $1s^12s^22p^43p^2S_{f+1}D$, в направлении поляризации поля. При настройке энергии фотона на более высокие $1s^{-2}np$ -резонансы ($n \geq 4$) угловая анизотропия спектров исчезает даже в условиях «идеального» детектора из-за близкого расположения и сильного перекрывания линий.
2. Численное моделирование показало, что заселённости различных электронных конфигураций ионов криптона в процессе многократной ионизации при энергиях ниже порога ионизации $3d$ -оболочки, спектры фотоэлектронов и выходы ионов различной кратности демонстрируют сильную зависимость от энергии падающего излучения и его параметров (таких как длительность импульса и флюенс пучка). Разработанный аналог системы скоростных уравнений в терминах статистических тензоров позволил продемонстрировать важность учёта поляризации падающего излучения и промежуточных ионных состоя-

- ний, которые могут изменять выходы ионов различной кратности до 10%, а также подавлять отдельные линии фотоэлектронного спектра.
3. Разработана теоретическая модель процесса двухфотонной двойной ионизации криптона, учитывающая ридберговские автоионизационные состояния серий $4s^2 4p^4 ({}^1D) ns/nd$ и $4s^1 4p^5 np$. Моделирование показало важность учёта этих состояний при сравнении с экспериментальными данными, полученным на ЛСЭ FLASH. В рамках разработанной модели предсказаны ранее не исследованные зависимости параметров анизотропии угловых распределений фотоэлектронов от энергии излучения, а также смоделированы соответствующие фотоэлектронные спектры.
 4. Разработана теоретическая модель для описания образования корреляционных сателлитных линий серий $3d^{-1} 4p^{-1} nl$ и $3d^{-1} 4s^{-1} nl$ при ионизации атома криптона излучением с энергией выше порога ионизации $3d$ -оболочки. В рамках построенной модели впервые рассчитаны зависимости параметров угловой анизотропии для отдельных корреляционных сателлитных линий и доказано, что при наличии доминирующего канала распада сателлитного состояния механизм его образования в терминах нормальной и сопряжённой «встряски» электронов может быть определён однозначно. Результаты теоретического моделирования фотоэлектронных спектров и параметров анизотропии угловых распределений фотоэлектронов находятся в хорошем согласии с данными соответствующего эксперимента, проведённого на синхротроне 4го поколения MAX IV.
 5. Разработана теория угловых распределений фотоэлектронов, образующихся при ионизации многоэлектронного атома закрученным бесселевым светом. В рамках этой теории доказано оригинальное утверждение о возможности получить выражение для УРФ при ионизации бесселевым светом циркулярной или линейной поляризации из выражения для УРФ при ионизации плоской волной путём домножения каждой сферической гармоники вида $Y_{kq}(\theta_p, \varphi_p)$ на малую D -функцию Вигнера вида $d_{qq}^k(\theta_c)$, где θ_c – угол раскрытия конуса закрученного пучка, при условии, что мишень является однородной и состоящей из атомов, равномерно распределённых в плоскости, перпендикулярной оси распространения бесселева пучка. Утверждение справедливо для

произвольного числа учитываемых мультиполей, матричный элемент мультипольного оператора может быть рассчитан в рамках любой модели многоэлектронного атома.

6. Разработанная теория УРФ при ионизации бесселевым светом циркулярной и линейной поляризации применена к случаю атома гелия в области его низших автоионизационных дипольного и квадрупольного резонансов. Численным моделированием продемонстрировано, что в минимуме профиля дипольного $2s2p^1P_1$ резонанса квадрупольные эффекты приводят к сильной модуляции формы УРФ, а увеличение угла θ_c ведёт к общему перераспределению вероятности вылета фотоэлектрона во всех направлениях и образовании доминирующих направлений, отличающихся от первоначальных. Предложена методика экспериментальной диагностики бесселевых пучков (определения параметра θ_c), основанная на специальной параметризации выражений для УРФ.

Благодарности

Автор выражает глубокую благодарность и признательность своему научному руководителю Алексею Николаевичу Грум-Гржимайло за предоставленную возможность заниматься теоретической наукой на высоком уровне в тесном сотрудничестве с ведущими мировыми группами как теоретиков, так и экспериментаторов, а также за уникальный шанс пройти стажировку в коллаборации DESY (г. Гамбург, Германия) под руководством сильнейших наставников.

Автор благодарен своим дорогим коллегам по научной группе Елене Владимировне Грызловой и Марии Михайловне Поповой за огромное количество полезных обсуждений, за помощь в освоении новых теоретических техник и программных комплексов, необходимых для успешной работы.

Автор признателен руководителям и сотрудникам их экспериментальных групп: Jens Viefhaus, Tommaso Mazza, Minna Patanen, Giuseppe Sansone, Michael Meyer, John Costello, David Holland — за высочайший уровень профессионализма, интересные обсуждения и возможность участвовать в планировании и постановке экспериментов мирового уровня на ведущих установках. Также благодарность хотелось бы выразить коллегам-теоретикам: Ivan Powis, Andrey Surzhykov, Дмитрий Валерьевич Карловец, Сергей Михайлович Бурков — за неоценимую поддержку на различных этапах исследований и за их многолетний труд.

Отдельно хотелось бы отметить вклад Олега Ивановича Зацаринного (O. Zatsarinny), создателя программного комплекса BSR (B-spline R-matrix codes), в виде бесчисленного количества консультаций, которые он провёл в адрес автора настоящей диссертации при освоении последним соответствующих программ.

При написании настоящей диссертации огромную роль сыграла поддержка со стороны моей прекрасной жены Кати, а также родных и близких друзей, за что им всем отдельная благодарность.

Также автор хотел бы выразить благодарность за финансовую поддержку: Фонду развития теоретической физики и математики «Базис», Российскому Научному Фонду, Российскому Фонду Фундаментальных Исследований, Специализированному Фонду Управления Целевым Капиталом «Научный Фонд А.Д. Сахарова», Министерству науки и высшего образования Российской Федерации. Кроме того, автор выражает благодарность коллективу лаборатории моделиро-

вания квантовых процессов Тихоокеанского Государственного Университета, а также Центру Коллективного Пользования Дальневосточного отделения Российской Академии Наук за предоставление инфраструктуры и вычислительных мощностей, крайне важных при расчётах.

В заключение автор благодарит коллектив кафедры общей ядерной физики Физического факультета Московского Государственного Университета имени М.В. Ломоносова, на базе которой была написана настоящая диссертация, а также коллектив отдела электромагнитных процессов и взаимодействия атомных ядер Научно-исследовательского института ядерной физики имени Д.В. Скобельцына.

Список публикаций по теме диссертации

Публикации в рецензируемых научных журналах, удовлетворяющих Положению о присуждении учёных степеней в МГУ имени М.В. Ломоносова:

- A1. **Kiselev M. D.**, Gryzlova E. V., Grum-Grzhimailo A. N. *Angular distribution of photoelectrons generated in atomic ionization by the twisted radiation* // Physical Review A – Atomic, Molecular, and Optical Physics. — 2023. — Vol. 108, no. 2. — P. 023117, **IF=2.9 (WoS)**. Общий объём статьи=1.63 п.л.; личный вклад=1.3 п.л.
- A2. Gryzlova E. V., **Kiselev M. D.**, Popova M. M., Grum-Grzhimailo A. N. *Evolution of the ionic polarization in multiple sequential ionization: general equations and an illustrative example* // Physical Review A – Atomic, Molecular, and Optical Physics. — 2023. — Vol. 107, no. 1. — P. 013111, **IF=2.9 (WoS)**. Общий объём статьи=1.38 п.л.; личный вклад=0.69 п.л.
- A3. **Kiselev M. D.**, Reinhardt M., Patanen M., Kivimäki A., Powis I., Zatsarinny O., Grum-Grzhimailo A. N., Holland D. M. P. *An experimental and theoretical study of the Kr 3d correlation satellites* // Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics. — 2022. — Vol. 55, no. 5. — P. 055002, **IF=1.6 (WoS)**. Общий объём статьи=2 п.л.; личный вклад=1.4 п.л.
- A4. **Kiselev M. D.**, Gryzlova E. V., Burkov S. M., Zatsarinny O., Grum-Grzhimailo A. N. *Mechanisms of 1s Double-Core-Hole Excitation and Decay in Neon* // ATOMS. — 2021. — Vol. 9, no. 4. — P. 114, **IF=1.8 (WoS)**. Общий объём статьи=0.75 п.л.; личный вклад=0.6 п.л.
- A5. Varvarezos L., Düsterer S., **Kiselev M. D.**, Boll R., Bomme C., De Fanis A., Erk B., Passow C., Burkov S. M., Hartmann G., Ilchen M., Johnsson P., Kelly T. J., Manschwetus B., Mazza T., Meyer M., Rompotis D., Zatsarinny O., Gryzlova E. V., Grum-Grzhimailo A. N., Costello J. T. *Near-threshold two-photon double ionization of Kr in the vacuum ultraviolet* // Physical Review A – Atomic, Molecular, and Optical Physics. — 2021. — Vol. 103, no. 2. — P. 022832, **IF=2.9 (WoS)**. Общий объём статьи=1.13 п.л.; личный вклад=0.36 п.л.
- A6. **Kiselev M. D.**, Carpeggiani P. A., Gryzlova E. V., Burkov S. M., Reduzzi M., Dubrouil A., Faccialá D., Negro M., Ueda K., Frassetto F., Stienkemeier F., Ovcharenko Y., Meyer M., Fraia M. D., Plekan O., Prince K. C., Callegari C., Sansone G., Grum-Grzhimailo A. N. *Photoelectron spectra and angular*

distribution in sequential two photon double ionization in the region of autoionizing resonances of ArII and KrII // Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics. — 2020. — Vol. 53, no. 24. — P. 244006, **IF=1.6 (WoS)**. Общий объём статьи=1.38 п.л.; личный вклад=0.44 п.л.

- A7. Gryzlova E. V., **Kiselev M. D.**, Popova M. M., Zubekhin A. A., Sansone G., Grum-Grzhimailo A. N. *Multiple Sequential Ionization of Valence $n = 4$ Shell of Krypton by Intense Femtosecond XUV Pulses* // ATOMS. — 2020. — Vol. 8, no. 4. — P. 80, **IF=1.8 (WoS)**. Общий объём статьи=0.88 п.л.; личный вклад=0.7 п.л.
- A8. Mazza T., Ilchen M., **Kiselev M. D.**, Gryzlova E. V., Baumann T. M., Boll R., De Fanis A., Grychtol P., Montaña J., Music V., Ovcharenko Y., Rennhack N., Rivas D. E., Schmidt P., Wagner R., Ziolkowski P., Berrah N., Erk B., Johnsson P., Küstner-Wetekam C., Marder L., Martins M., Ott C., Pathak S., Pfeifer T., Rolles D., Zatsarinny O., Grum-Grzhimailo A. N., Meyer M. *Mapping Resonance Structures in Transient Core-Ionized Atoms* // Physical Review X. — 2020. — Vol. 10, no. 4. — P. 041056, **IF=12.5 (WoS)**. Общий объём статьи=1 п.л.; личный вклад=0.32 п.л.

Публикация в рецензируемом научном журнале из перечня ВАК РФ:

- A9. **Киселев М. Д.**, Грызлова Е. В., Грум-Гржимайло А. Н., Zatsarinny O. *Экзотические дырочные состояния атомов, образуемые в поле рентгеновского лазера на свободных электронах: двойные K-вакансии в неоне* // Ученые Записки Физического Факультета МГУ. — 2019. — Т. 1, № 3. — С. 1930410, **IF=0.074 (РИНЦ)**. Общий объём статьи=0.5 п.л.; личный вклад=0.4 п.л.

Список литературы

1. Fischer C. F., Brage T., Johansson P. *Computational Atomic Structure: An MCHF Approach*. — IOP Publishing: Bristol, 1997.
2. Zatsarinny O. *BSR: B-spline atomic R-matrix codes* // Computer Physics Communications. — 2006. — Vol. 174. — P. 273—356.
3. Hartree D. R. *The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods* // Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society. — 1928. — Т. 24, № 1. — С. 89—110.
4. Fock V. *Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems* // Zeitschrift für Physik. — 1930. — Т. 61, № 1. — С. 126—148.
5. Cederbaum L. S., Tarantelli F., Sgamellotti A., Schirmer J. *On double vacancies in the core* // J. Chem. Phys. — 1986. — Vol. 85. — P. 6513.
6. Eland J. H. D., Tashiro M., Linusson P., Ehara M., Ueda K., Feifel R. *Double Core Hole Creation and Subsequent Auger Decay in NH₃ and CH₄ Molecules* // Phys. Rev. Lett. — 2010. — Vol. 105, issue 21. — P. 213005.
7. Berrah N. *Molecular dynamics induced by short and intense x-ray pulses from the LCLS* // Phys. Scr. — 2016. — Vol. T169. — P. 014001.
8. Charpak G., Hebd C. R. *Molecular single photon double K-shell ionization* // Seances Acad. Sci. — 1953. — Vol. 237. — P. 243.
9. Püttner R., Goldsztejn G., Céolin D., Rueff J.-P., Moreno T., Kushawaha R. K., Marchenko T., Guillemin R., Journal L., Lindle D. W., Piancastelli M. N., Simon M. *Direct Observation of Double-Core-Hole Shake-Up States in Photoemission* // Phys. Rev. Lett. — 2015. — Vol. 114, issue 9. — P. 093001.
10. Goldsztejn G., Marchenko T., Püttner R., Journal L., Guillemin R., Carniato S., Selles P., Travnikova O., Céolin D., Lago A. F., Feifel R., Lablanquie P., Piancastelli M. N., Penent F., Simon M. *Double-Core-Hole States in Neon: Lifetime, Post-Collision Interaction, and Spectral Assignment* // Phys. Rev. Lett. — 2016. — Vol. 117, issue 13. — P. 133001.

11. Goldsztejn G., Püttner R., Journal L., Guillemin R., Travnikova O., Cunha de Miranda B., Ismail I., Carniato S., Selles P., Céolin D., Lago A. F., Feifel R., Lablanquie P., Penent F., Piancastelli M. N., Simon M., Marchenko T. *Experimental and theoretical study of the double-core-hole hypersatellite Auger spectrum of Ne* // Phys. Rev. A. — 2017. — Vol. 96, issue 1. — P. 012513.
12. Perry-Sassmannshausen A., Buhr T., Borovik A., Martins M., Reinwardt S., Ricz S., Stock S. O., Trinter F., Müller A., Fritzsche S., Schippers S. *Multiple Photodetachment of Carbon Anions via Single and Double Core-Hole Creation* // Phys. Rev. Lett. — 2020. — Vol. 124, issue 8. — P. 083203.
13. Schippers S., Beerwerth R., Abrok L., Bari S., Buhr T., Martins M., Ricz S., Viefhaus J., Fritzsche S., Müller A. *Prominent role of multielectron processes in K-shell double and triple photodetachment of oxygen anions* // Phys. Rev. A. — 2016. — Vol. 94, issue 4. — P. 041401.
14. Kuetgens U., Hormes J. *Thresholds of the K+L double photoexcitation in argon* // Phys. Rev. A. — 1991. — Vol. 44, issue 1. — P. 264—267.
15. Štuhec M., Kodre A., Hribar M., Glavič-Cindro D., Arčon I., Drube W. *Configuration interaction in argon KL resonances* // Phys. Rev. A. — 1994. — Vol. 49, issue 4. — P. 3104—3105.
16. Dousse J.-C., Hoszowska J. *L- and M-shell-electron shake processes following 1s photoionization in argon and krypton* // Phys. Rev. A. — 1997. — Vol. 56, issue 6. — P. 4517—4531.
17. Nakano M., Selles P., Lablanquie P., Hikosaka Y., Penent F., Shigemasa E., Ito K., Carniato S. *Near-Edge X-Ray Absorption Fine Structures Revealed in Core Ionization Photoelectron Spectroscopy* // Phys. Rev. Lett. — 2013. — Vol. 111, issue 12. — P. 123001.
18. Salén P., Meulen P. van der, Schmidt H. T., Thomas R. D., Larsson M., Feifel R., Piancastelli M. N., Fang L., Murphy B., Osipov T., Berrah N., Kukk E., Ueda K., Bozek J. D., Bostedt C., Wada S., Richter R., Feyer V., Prince K. C. *Experimental Verification of the Chemical Sensitivity of Two-Site Double Core-Hole States Formed by an X-Ray Free-Electron Laser* // Phys. Rev. Lett. — 2012. — Vol. 108, issue 15. — P. 153003.

19. Berrah N., Fang L., Murphy B., Osipov T., Ueda K., Kukk E., Feifel R., Meulen P. van der, Salen P., Schmidt H. T., Thomas R. D., Larsson M., Richter R., Prince K. C., Bozek J. D., Bostedt C., Wada S.-i., Pincastelli M. N., Tashiro M., Ehara M. *Double-core-hole spectroscopy for chemical analysis with an intense X-ray femtosecond laser* // Proc. Natl. Acad. Sci. — 2011. — Vol. 108, no. 41. — P. 16912—16915.
20. Mazza T., Ilchen M., Kiselev M. D., Gryzlova E. V., Baumann T. M., Boll R., De Fanis A., Grychtol P., Montaña J., Music V., Ovcharenko Y., Rennhack N., Rivas D. E., Schmidt P., Wagner R., Ziolkowski P., Berrah N., Erk B., Johnson P., Küstner-Wetekam C., Marder L., Martins M., Ott C., Pathak S., Pfeifer T., Rolles D., Zatsarinny O., Grum-Grzhimailo A. N., Meyer M. *Mapping Resonance Structures in Transient Core-Ionized Atoms* // Phys. Rev. X. — 2020. — Vol. 10, issue 4. — P. 041056.
21. Lambropoulos P., Nikolopoulos G. M., Papamihail K. G. *Route to direct multiphoton multiple ionization* // Phys. Rev. A. — 2011. — Vol. 83, issue 2. — P. 021407.
22. Son S.-K., Young L., Santra R. *Impact of hollow-atom formation on coherent x-ray scattering at high intensity* // Phys. Rev. A. — 2011. — Vol. 83, issue 3. — P. 033402.
23. Hadjipittas A., Banks H. I. B., Bergues B., Emmanouilidou A. *Sequential single-photon and direct two-photon absorption processes for Xe interacting with attosecond XUV pulses* // Phys. Rev. A. — 2020. — Vol. 102, issue 4. — P. 043108.
24. Yarzhemsky V., Sgamellotti A. *Auger rates of second-row atoms calculated by many-body perturbation theory* // J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. — 2002. — Vol. 125, no. 1. — P. 13—24.
25. Svensson S., Eriksson B., Martensson N., Wendin G., Gelius U. *Electron shake-up and correlation satellites and continuum shake-off distributions in X-Ray photoelectron spectra of the rare gas atoms* // J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. — 1988. — Vol. 47. — P. 327—384.
26. Chen M. H. *Auger transition rates and fluorescence yields for the double-K-hole state* // Phys. Rev. A. — 1991. — Vol. 44, issue 1. — P. 239—242.

27. Yoshida H., Sasaki J., Kawabe Y., Senba Y., Fanis A. D., Oura M., Fritzsche S., Sazhina I. P., Kabachnik N. M., Ueda K. *Study of second-step Auger transitions in Auger cascades following $1s \rightarrow 3p$ photoexcitation in Ne* // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. — 2005. — Vol. 38, no. 5. — P. 465—486.
28. Gorczyca T. W. *Auger decay of the photoexcited $1s^{-1}np$ Rydberg series in neon* // Phys. Rev. A. — 2000. — Vol. 61, issue 2. — P. 024702.
29. Novikovskiy N. M., Rezvan D. V., Ivanov N. M., Petrov I. D., Lagutin B. M., Knie A., Ehresmann A., Demekhin P. V., Sukhorukov V. L. *Rearrangement of electron shells and interchannel interaction in the K photoabsorption of Ne* // Eur. Phys. J. D. — 2019. — Vol. 73. — P. 22.
30. Southworth S. H., Kanter E. P., Krässig B., Young L., Armen G. B., Levin J. C., Ederer D. L., Chen M. H. *Double K-shell photoionization of neon* // Phys. Rev. A. — 2003. — Vol. 67, issue 6. — P. 062712.
31. Novikov S. A., Hopersky A. N. *Two-photon knocking-out of two electrons of the $1s^2$ -shell of the neon atom* // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. — 2002. — Vol. 35, no. 15. — P. L339—L343.
32. Kramida A., Ralchenko Y., Reader J., NIST ASD Team (2021). *Available: <https://physics.nist.gov/asd>* // NIST Atomic Spectra Database (version 5.9), [Online]. — 2021.
33. Gryzlova E. V., Kiselev M. D., Popova M. M., Zubekhin A. A., Sansone G., Grum-Grzhimailo A. N. *Multiple Sequential Ionization of Valence $n = 4$ Shell of Krypton by Intense Femtosecond XUV Pulses* // Atoms. — 2020. — Vol. 8, no. 4. — P. 80.
34. Sorokin A. A., Bobashev S. V., Feigl T., Tiedtke K., Wabnitz H., Richter M. *Photoelectric Effect at Ultrahigh Intensities* // Phys. Rev. Lett. — 2007. — Vol. 99, issue 21. — P. 213002.
35. Young L., Kanter E. P., Krässig B., Li Y., March A. M., Pratt S. T., Santra R., Southworth S. H., Rohringer N., DiMauro L. F., Doumy G., Roedig C. A., Berrah N., Fang L., Hoener M., Bucksbaum P. H., Cryan J. P., Ghimire S., Glowia J. M., Reis D. A., Bozek J. D., Bostedt C., Messerschmidt M. *Femtosecond electronic response of atoms to ultra-intense X-rays* // Nat. — 2010. — Vol. 466, no. 7302. — P. 56—61.

36. Southworth S. H., Dunford R. W., Ray D., Kanter E. P., Doumy G., March A. M., Ho P. J., Krässig B., Gao Y., Lehmann C. S., Picón A., Young L., Walko D. A., Cheng L. *Observing pre-edge K-shell resonances in Kr, Xe, and XeF₂* // Phys. Rev. A. — 2019. — Vol. 100. — P. 022507.
37. Berrah N., Fang L., Osipov T., Murphy B., Bostedt C., Bozek J. *Multiphoton ionization and fragmentation of molecules with the LCLS-X-ray FEL* // Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena. — 2014. — Vol. 196. — P. 34—37.
38. Fushitani M., Sasaki Y., Matsuda A., Fujise H., Kawabe Y., Hashigaya K., Owada S., Togashi T., Nakajima K., Yabashi M., Hikosaka Y., Hishikawa A. *Multielectron-Ion Coincidence Spectroscopy of Xe in Extreme Ultraviolet Laser Fields: Nonlinear Multiple Ionization via Double Core-Hole States* // Phys. Rev. Lett. — 2020. — Vol. 124. — P. 193201.
39. Kurka M., Rudenko A., Foucar L., Kühnel K. U., Jiang Y. H., Ergler T., Havermeier T., Smolarski M., Schössler S., Cole K., Schöffler M., Dörner R., Gensch M., Düsterer S., Treusch R., Fritzsche S., Grum-Grzhimailo A. N., Gryzlova E. V., Kabachnik N. M., Schröter C. D., Moshhammer R., Ullrich J. *Two-photon double ionization of Ne by free-electron laser radiation: a kinematically complete experiment* // Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics. — 2009. — June. — Vol. 42, no. 14. — P. 141002.
40. Mondal S., Ma R., Motomura K., Fukuzawa H., Yamada A., Nagaya K., Yase S., Mizoguchi Y., Yao M., Rouzée A., Hundertmark A., Vrakking M. J. J., Johnsson P., Nagasono M., Tono K., Togashi T., Senba Y., Ohashi H., Yabashi M., Ishikawa T., Sazhina I. P., Fritzsche S., Kabachnik N. M., Ueda K. *Photoelectron angular distributions for the two-photon sequential double ionization of xenon by ultrashort extreme ultraviolet free electron laser pulses* // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. — 2013. — Vol. 46. — P. 164022.
41. Braune M., Hartmann G., Ilchen M., Knie A., Lischke T., Reinköster A., Meissner A., Deinert S., Glaser L., Al-Dossary O., Ehresmann A., Kheifets A., Viefhaus J. *Electron angular distributions of noble gases in sequential two-photon double ionization* // Journal of Modern Optics. — 2016. — Vol. 63, no. 4. — P. 324—333.

42. Ilchen M., Hartmann G., Gryzlova E. V., Achner A., Allaria E., Beckmann A., Braune M., Buck J., Callegari C., Coffee R. N., Cucini R., Danailov M., De Fanis A., Demidovich A., Ferrari E., Finetti P., Glaser L., Knie A., Lindahl A. O., Plekan O., Mahne N., Mazza T., Raimondi L., Roussel E., Seltmann F. S. J., Shevchuk I., Svetina C., Walter P., Zangrando M., Viefhaus J., Grum-Grzhimailo A. N., Meyer M. *Symmetry breakdown of electron emission in extreme ultraviolet photoionization of argon* // Nat. Commun. — 2018. — Vol. 8. — P. 4659.
43. Carpeggiani P. A., Gryzlova E. V., Reduzzi M., Dubrouil A., Faccialá D., Negro M., Ueda K., Burkov S. M., Frassetto F., Stienkemeier F., Ovcharenko Y., Meyer M., Plekan O., Finetti P., Prince K. C., Callegari C., Grum-Grzhimailo A. N., Sansone G. *Complete reconstruction of bound and unbound electronic wavefunctions in two-photon double ionization* // Nature Physics. — 2019. — Vol. 15, no. 2. — P. 170—177.
44. Kheifets A. S. *Sequential two-photon double ionization of noble gas atoms* // Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics. — 2007. — Vol. 40, no. 22. — F313.
45. Fritzsche S., Grum-Grzhimailo A. N., Gryzlova E. V., Kabachnik N. M. *Angular distributions and angular correlations in sequential two-photon double ionization of atoms* // Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics. — 2008. — Vol. 41, no. 16. — P. 165601.
46. Fritzsche S., Grum-Grzhimailo A. N., Gryzlova E. V., Kabachnik N. M. *Sequential two-photon double ionization of Kr atoms* // Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics. — 2009. — Vol. 42, no. 14. — P. 145602.
47. Grum-Grzhimailo A. N., Gryzlova E. V., Meyer M. *Non-dipole effects in the angular distribution of photoelectrons in sequential two-photon atomic double ionization* // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Ph. — 2012. — Vol. 45. — P. 215602.
48. Rouzee A., Johnsson P., Gryzlova E., Fukuzawa H., Yamada A., Siu W., Huismans Y., Louis E., Bijkerk F., Holland D., Grum-Grzhimailo A., Kabachnik N., Vrakking M., Ueda K. *Angle-resolved photoelectron spectroscopy of*

- sequential three-photon triple ionization of neon at 90.5 eV photon energy* // Phys. Rev. A. — 2011. — Vol. 83. — 031401(R).
49. Gryzlova E. V., Grum-Grzhimailo A. N., Fritzsche S., Kabachnik N. M. *Angular correlations between two electrons emitted in the sequential two-photon double ionization of atoms* // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Ph. — 2010. — Vol. 43. — P. 225602.
 50. Gryzlova E. V., Ma R., Fukuzawa H., Motomura K., Yamada A., Ueda K., Grum-Grzhimailo A. N., Kabachnik N. M., Strakhova S. I., Rouzée A., Hundermark A., Vrakking M. J. J., Johnsson P., Nagaya K., Yase S., Mizoguchi Y., Yao M., Nagasono M., Tono K., Togashi T., Senba Y., Ohashi H., Yabashi M., Ishikawa T. *Doubly resonant three-photon double ionization of Ar atoms induced by an EUV free-electron laser* // Phys. Rev. A. — 2011. — Vol. 84, issue 6. — P. 063405.
 51. Augustin S., Schulz M., Schmid G., Schnorr K., Gryzlova E. V., Lindenblatt H., Meister S., Liu Y. F., Trost F., Fechner L., Grum-Grzhimailo A. N., Burkov S. M., Braune M., Treusch R., Gisselbrecht M., Schröter C. D., Pfeifer T., Moshhammer R. *Signatures of autoionization in the angular electron distribution in two-photon double ionization of Ar* // Phys. Rev. A. — 2018. — Vol. 98. — P. 033408.
 52. Grum-Grzhimailo A. N., Gryzlova E. V., Fritzsche S., Kabachnik N. M. *Photoelectron angular distributions and correlations in sequential double and triple atomic ionization by free electron lasers* // Journal of Modern Optics. — 2016. — Vol. 63, no. 4. — P. 334—357.
 53. King G. C., Tronc M., Read F. H., Bradford R. C. *An investigation of the structure near the $L_{2,3}$ edges of argon, the $M_{4,5}$ edges of krypton and the $N_{4,5}$ edges of xenon, using electron impact with high resolution* // J. Phys. B: At. Mol. Ph. — 1977. — Vol. 10, no. 12. — P. 2479—2495.
 54. NIST ASD Team (2020). Available: <https://physics.nist.gov/asd> // NIST Atomic Spectra Database (version 5.8), [Online]. — 2020.
 55. Andersson E., Linusson P., Fritzsche S., Hedin L., Eland J. H. D., Karlsson L., Rubensson J.-E., Feifel R. *Formation of Kr^{3+} via core-valence doubly ionized intermediate states* // Phys. Rev. A. — 2012. — Vol. 85, issue 3. — P. 032502.

56. Nakajima T., Nikolopoulos L. A. A. *Use of helium double ionization for autocorrelation of an xuv pulse* // Phys. Rev. A. — 2002. — Vol. 66. — 041402R.
57. Makris M. G., Lambropoulos P., Mihelič A. *Theory of Multiphoton Multi-electron Ionization of Xenon under Strong 93-eV Radiation* // Phys. Rev. Lett. — 2009. — Vol. 102. — P. 033002.
58. Son S.-K., Santra R. *Impact of hollow-atom formation on coherent x-ray scattering at high intensity* // Phys. Rev. A. — 2011. — Vol. 83. — P. 033402.
59. Son S.-K., Santra R. *Monte Carlo calculation of ion, electron, and photon spectra of xenon atoms in x-ray free-electron laser pulses* // Phys. Rev. A. — 2012. — Vol. 85, issue 6. — P. 063415.
60. Lorenz U., Kabachnik N. M., Weckert E., Vartanyants I. A. *Impact of ultrafast electronic damage in single-particle x-ray imaging experiments* // Phys. Rev. E. — 2012. — Vol. 86, issue 5. — P. 051911.
61. Lunin V. Y., Grum-Grzhimailo A. N., Gryzlova E. V., Sinitsyn D. O., Petrova T. E., Lunina N. L., Balabaev N. K., Tereshkina K. B., Stepanov A. S., Krupyanskii Y. F. *Efficient calculation of diffracted intensities in the case of nonstationary scattering by biological macromolecules under XFEL pulses* // Acta Cryst. D. — 2015. — Vol. 71. — P. 293—303.
62. Serkez S., Geloni G., Tomin S., Feng G., Gryzlova E. V., Grum-Grzhimailo A. N., Meyer M. *Overview of options for generating high-brightness attosecond x-ray pulses at free-electron lasers and applications at the European XFEL* // J. Opt. — 2018. — Vol. 20. — P. 024005.
63. Buth C., Beerwerth R., Obaid R., Berrah N., Cederbaum L. S., Fritzsche S. *Neon in ultrashort and intense x-rays from free electron lasers* // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Ph. — 2018. — Vol. 51. — P. 055602.
64. Ilchen M., Mazza T., Karamatskos E. T., Markellos D., Bakhtiarzadeh S., Rafipoor A. J., Kelly T. J., Walsh N., Costello J. T., O’Keeffe P., Gerken N., Martins M., Lambropoulos P., Meyer M. *Two-electron processes in multiple ionization under strong soft-x-ray radiation* // Phys. Rev. A. — 2016. — Vol. 94, issue 1. — P. 013413.

65. Amusia M., Chernysheva L., Yarzhemsky V. *Handbook of theoretical atomic physics: data for photon absorption, electron scattering, and vacancies decay*. — Springer Science & Business Media, 2012.
66. Tulkki J., Aksela S., Aksela H., Shigemasa E., Yagishita A., Furusawa Y. *Krypton 4p, 4s, and 3d partial photoionization cross sections below a photon energy of 260 eV* // Phys. Rev. A. — 1992. — Vol. 45, issue 7. — P. 4640—4645.
67. Sukhorukov V. L., Lagutin B. M., Petrov I. D., Schmoranzer H., Ehresmann A., Schartner K.-H. *Photoionization of Kr near 4s threshold. II. Intermediate-coupling theory* // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Ph. — 1994. — Vol. 27, no. 2. — P. 241—256.
68. Huang K.-N., Johnson W., Cheng K. *Theoretical photoionization parameters for the noble gases argon, krypton, and xenon* // Atomic Data and Nuclear Data Tables. — 1981. — Vol. 26, no. 1. — P. 33—45.
69. Ehresmann A., Vollweiler F., Schmoranzer H., Sukhorukov V. L., Lagutin B. M., Petrov I. D., Mentzel G., Schartner K.-H. *Photoionization of Kr 4s: III. Detailed and extended measurements of the Kr 4s-electron ionization cross section* // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Ph. — 1994. — Vol. 27. — P. 1489—1496.
70. Berrah N., Farhat A., Langer B., Lagutin B. M., Demekhin P. V., Petrov I. D., Sukhorukov V. L., Wehlitz R., Whitfield S. B., Viefhaus J., Becker U. *Angle-resolved energy dependence of the $4p^4nd(2S_{1/2})$ ($n = 4 - 7$) correlation satellites in Kr from 38.5 to 250 eV: Experiment and theory* // Phys. Rev. A. — 1997. — Vol. 56, issue 6. — P. 4545—4553.
71. Aksela S., Aksela H., Levasalmi M., Tan K. H., Bancroft G. M. *Partial photoionization cross sections of Kr 3d, 4s, and 4p levels in the photon energy range 37–160 eV* // Phys. Rev. A. — 1987. — Vol. 36, issue 7. — P. 3449—3450.
72. Rudek B., Son S.-K., Foucar L., Epp S. W., Erk B., Hartmann R., Adolph M., Andritschke R., Aquila A., Berrah N., Bostedt C., Bozek J., Coppola N., Filsinger F., Gorke H., Gorkhover T., Graafsma H., Gumprecht L., Hartmann A., Hauser G., Herrmann S., Hirsemann H., Holl P., Hömke A., Journal L., Kaiser C., Kimmel N., Krasniqi F., Kühnel K.-U., Matysek M.,

- Messerschmidt M., Miesner D., Möller T., Moshhammer R., Nagaya K., Nilsson B., Potdevin G., Pietschner D., Reich C., Rupp D., Schaller G., Schlichting I., Schmidt C., Schopper F., Schorb S., Schröter C.-D., Schulz J., Simon M., Soltau H., Strüder L., Ueda K., Weidenspointner G., Santra R., Ullrich J., Rudenko A., Rolles D. *Ultra-efficient ionization of heavy atoms by intense X-ray free-electron laser pulses* // Nature Photonics. — 2012. — Vol. 6, issue 12. — P. 858—865.
73. Rudek B., Rolles D., Son S.-K., Foucar L., Erk B., Epp S., Boll R., Anielski D., Bostedt C., Schorb S., Coffee R., Bozek J., Trippel S., Marchenko T., Simon M., Christensen L., De S., Wada S.-i., Ueda K., Schlichting I., Santra R., Ullrich J., Rudenko A. *Resonance-enhanced multiple ionization of krypton at an x-ray free-electron laser* // Phys. Rev. A. — 2013. — Vol. 87, issue 2. — P. 023413.
74. Allaria E., Appio R., Badano L., Barletta W. A., Bassanese S., Biedron S. G., Borga A., Busetto E., Castronovo D., Cinquegrana P., Cleva S., Cocco D., Cornacchia M., Craievich P., Cudin I., D’Auria G., Dal Forno M., Danailov M. B., De Monte R., De Ninno G., Delgiusto P., Demidovich A., Di Mitri S., Diviacco B., Fabris A., Fabris R., Fawley W., Ferianis M., Ferrari E., Ferry S., Froehlich L., Furlan P., Gaio G., Gelmetti F., Giannessi L., Giannini M., Gobessi R., Ivanov R., Karantzoulis E., Lonza M., Lutman A., Mahieu B., Milloch M., Milton S. V., Musardo M., Nikolov I., Noe S., Parmigiani F., Penco G., Petronio M., Pivetta L., Predonzani M., Rossi F., Rumiz L., Salom A., Scafuri C., Serpico C., Sigalotti P., Spampinati S., Spezzani C., Svandrlik M., Svetina C., Tazzari S., Trovo M., Umer R., Vascotto A., Veronese M., Visintini R., Zaccaria M., Zangrando D., Zangrando M. *Highly coherent and stable pulses from the FERMI seeded free-electron laser in the extreme ultraviolet* // Nat. Photonics. — 2012. — Vol. 6. — P. 699—704.
75. Finetti P., Höppner H., Allaria E., Callegari C., Capotondi F., Cinquegrana P., Coreno M., Cucini R., Danailov M. B., Demidovich A., De Ninno G., Di Fraia M., Feifel R., Ferrari E., Fröhlich L., Gauthier D., Golz T., Grazioli C., Kai Y., Kurdi G., Mahne N., Manfreda M., Medvedev N., Nikolov I. P., Pedersoli E., Penco G., Plekan O., Prandolini M. J., Prince K. C., Raimondi L., Rebernik P., Riedel R., Roussel E., Sigalotti P., Squibb R., Stojanovic N., Stranges S., Svetina C., Tanikawa T., Teubner U.,

- Tkachenko V., Toleikis S., Zangrando M., Ziaja B., Tavella F., Giannessi L. *Pulse Duration of Seeded Free-Electron Lasers* // Phys. Rev. X. — 2017. — Vol. 7, issue 2. — P. 021043.
76. Balashov V. V., Grum-Grzhimailo A. N., Kabachnik N. M. *Polarization and Correlation Phenomena in Atomic Collisions*. — Boston, MA : Springer US, 2000.
77. Blum K. *Density Matrix Theory and Applications*. — Plenum, New York, 1996.
78. Kleiman U., Lohmann B. *Photoionization of closed-shell atoms: Hartree-Fock calculations of orientation and alignment* // Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena. — 2003. — Vol. 131/132. — P. 29—50.
79. Schmidt V. *Electron Spectrometry of Atoms using Synchrotron Radiation*. — New York : Cambridge University Press, 1997.
80. Hüfner S. *Photoelectron Spectroscopy. Principles and Applications*. — Springer, 2003.
81. *Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy (HAXPES)* / ed. by J. C. Woicik. — Springer, 2016.
82. *Autoionization: Theoretical, Astrophysical, and Laboratory Experimental Aspects* / ed. by A. Temkin. — Baltimore : Mono Book Corp., 1966.
83. *Autoionization. Recent Developments and Applications* / ed. by A. Temkin. — New York : Plenum Press, 1985.
84. Faatz B., Braune M., Hensler O., Honkavaara K., Kammering R., Kuhlmann M., Ploenjes E., Roensch-Schulenburg J., Schneidmiller E., Schreiber S., Tiedtke K., Tischer M., Treusch R., Vogt M., Wurth W., Yurkov M., Zemella J. *The FLASH Facility: Advanced Options for FLASH2 and Future Perspectives* // Applied Sciences. — 2017. — Vol. 7, no. 11.
85. Owada S., Togawa K., Inagaki T., Hara T., Tanaka T., Joti Y., Koyama T., Nakajima K., Ohashi H., Senba Y., Togashi T., Tono K., Yamaga M., Yumoto H., Yabashi M., Tanaka H., Ishikawa T. *A soft X-ray free-electron laser beamline at SACLA: the light source, photon beamline and experimental station* // Journal of Synchrotron Radiation. — 2018. — Vol. 25, no. 1. — P. 282—288.

86. Bachau H., Lambropoulos P. *Theory of the photoelectron spectrum in double ionization through two-photon absorption from He($2s^2$)* // Phys. Rev. A. — 1991. — Vol. 44, issue 1. — R9—R12.
87. Laulan S., Bachau H. *Correlation effects in two-photon single and double ionization of helium* // Phys. Rev. A. — 2003. — Vol. 68, issue 1. — P. 013409.
88. Braune M., Hartmann G., Ilchen M., Knie A., Lischke T., Reinköster A., Meissner A., Deinert S., Glaser L., Al-Dossary O., Ehresmann A., Kheifets A., Viefhaus J. *Electron angular distributions of noble gases in sequential two-photon double ionization* // Journal of Modern Optics. — 2016. — Vol. 63, no. 4. — P. 324—333.
89. Zatsarinny O., Bartschat K. *The B-spline R-matrix method for atomic processes: application to atomic structure, electron collisions and photoionization* // Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics. — 2013. — Vol. 46, no. 11. — P. 112001.
90. Gryzlova E., Grum-Grzhimailo A., Staroselskaya E., Strakhova S. *Similarity between the angular distributions of the first- and second-step electrons in sequential two-photon atomic double ionization* // Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena. — 2015. — Vol. 204. — P. 277—283. — Gas phase spectroscopic and dynamical studies at Free-Electron Lasers and other short wavelength sources.
91. Miller D. L., Dow J. D., Houlgate R. G., Marr G. V., West J. B. *The photoionisation of krypton atoms: a comparison of pseudopotential calculations with experimental data for the $4p$ asymmetry parameter and cross section as a function of the energy of the ejected photoelectrons* // Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics. — 1977. — Vol. 10, no. 16. — P. 3205.
92. Gryzlova E., Grum-Grzhimailo A., Staroselskaya E., Strakhova S. // J. Electron. Spectros. Relat. Phenomena. — 2015. — Vol. 204. — P. 277—283.
93. Amusia M., Kheifets A. *The influence of “two-electron-two-hole” excitations on the $3s$ – $14p$ autoionization profile in Ar atoms* // Physics Letters A. — 1981. — Vol. 82, no. 8. — P. 407—411.

94. Amusia M., Kheifets A. *The photoelectron angular-distribution β parameter in the region of the $3s-1\ 4p$ resonance in Ar* // Physics Letters A. — 1982. — Vol. 89, no. 9. — P. 437—440.
95. Neogi A., Kennedy E. T., Mosnier J.-P., van Kampen P., Costello J. T., O'Sullivan G., Mansfield M. W. D., Demekhin P. V., Lagutin B. M., Sukhorukov V. L. *Trends in autoionization of Rydberg states converging to the $4s$ threshold in the Kr – Rb⁺ – Sr²⁺ isoelectronic sequence: Theory and experiment* // Phys. Rev. A. — 2003. — Vol. 67, issue 4. — P. 042707.
96. Carlson T. A. *Double Electron Ejection Resulting from Photo-Ionization in the Outermost Shell of He, Ne, and Ar, and Its Relationship to Electron Correlation* // Phys. Rev. — 1967. — Vol. 156. — P. 142.
97. Gelius U. *Recent progress in ESCA studies of gases* // J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. — 1974. — Vol. 5, no. 1. — P. 985.
98. Wulleumier F., Krause M. O. *Photoionization of neon between 100 and 2000 eV: Single and multiple processes, angular distributions, and subshell cross sections* // Phys. Rev. A. — 1974. — Vol. 10. — P. 242.
99. Siegbahn H., Karlsson L. // Encyclopedia of Physics. Vol. 31 / ed. by W. Mehlhorn. — Berlin : Springer-Verlag, 1982. — P. 215.
100. Svensson S., Eriksson B., Mårtensson N., Wendin G., Gelius U. *Electron shake-up and correlation satellites and continuum shake-off distributions in X-Ray photoelectron spectra of the rare gas atoms* // J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. — 1988. — Vol. 47. — P. 327.
101. Åberg T. *Theory of X-Ray Satellites* // Phys. Rev. — 1967. — Vol. 156. — P. 35.
102. Carlson T. A., Nestor C. W., Tucker T. C., Malik F. B. *Calculation of Electron Shake-Off for Elements from $Z = 2$ to 92 with the Use of Self-Consistent-Field Wave Functions* // Phys. Rev. — 1968. — Vol. 169. — P. 27.
103. Martin R. L., Shirley D. A. // Electron Spectroscopy: Theory, Techniques and Applications. Vol. 1 / ed. by C. R. Brundle, A. D. Baker. — London : Academic Press, 1977. — P. 76.
104. Becker U., Shirley D. A. *Threshold Behaviour and Resonances in the Photoionization of Atoms and Molecules* // Physica Scripta. — 1990. — Vol. T31. — P. 56.

105. Schmidt V. *Photoionization of atoms using synchrotron radiation* // Rep. Prog. Phys. — 1992. — Vol. 55, no. 9. — P. 1483.
106. Krause M. O., Whitfield S. B., Caldwell C. D., Wu J.-Z., van der Meulen P., de Lange C. A., Hansen R. W. C. *Outer ns,np correlation satellites in the rare gases - A photoelectron spectrometry study with an undulator photon source* // J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. — 1992. — Vol. 58, no. 1. — P. 79.
107. Kikas A., Osborne S. J., Ausmees A., Svensson S., Sairanen O.-P., Aksela S. *High-resolution study of the correlation satellites in photoelectron spectra of the rare gases* // J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. — 1996. — Vol. 77, no. 3. — P. 241.
108. Travnikova O., Patanen M., Söderström J., Lindblad A., Kas J. J., Vila F. D., Céolin D., Marchenko T., Goldsztejn G., Guillemin R., Journel L., Carroll T. X., Børve K. J., Decleva P., Rehr J. J., Mårtensson N., Simon M., Svensson S., Sæthre L. J. *Energy-Dependent Relative Cross Sections in Carbon 1s Photoionization: Separation of Direct Shake and Inelastic Scattering Effects in Single Molecules* // J. Phys. Chem. A. — 2019. — Vol. 123, no. 35. — P. 7619.
109. Schiff L. I. *Quantum Mechanics* //. — Tokyo : McGraw-Hill, 1968.
110. Thomas T. D. *Transition from Adiabatic to Sudden Excitation of Core Electrons* // Phys. Rev. Lett. — 1984. — Vol. 52. — P. 417.
111. Berkowitz J., Dehmer J. L., Kim Y.-K., Desclaux J. P. *Valence shell excitation accompanying photoionization in mercury* // J. Chem. Phys. — 1974. — Vol. 61, no. 7. — P. 2556.
112. Langer B., Viefhaus J., Hemmers O., Menzel A., Wehlitz R., Becker U. *High-resolution photoelectron spectrometry study of conjugate shakeup processes in the Li 1s threshold region* // Phys. Rev. A. — 1991. — Vol. 43. — P. 1652.
113. Hemmers O., Whitfield S. B., Berrah N., Langer B., Wehlitz R., Becker U. *Angular distributions of the C(1s) photoelectron satellites in CO* // J. Phys. B: At. Mol. Phys. — 1995. — Vol. 28, no. 22. — P. L693.

114. Kempgens B., Kivimäki A., Köppe H. M., Neeb M., Bradshaw A. M., Feldhaus J. *One-electron versus multielectron effects in the near-threshold C 1s photoionization of acetylene* // J. Chem. Phys. — 1997. — Vol. 107, no. 11. — P. 4219.
115. Slattery A. E., Wightman J. P., MacDonald M. A., Cvejanović S., Reddish T. J. *Threshold photoelectron studies of Kr and Xe* // J. Phys. B: At. Mol. Phys. — 2000. — Vol. 33, no. 21. — P. 4833.
116. Yoshii H., Aoto T., Morioka Y., Hayaishi T. *Satellite structures of Kr and Xe studied by high-resolution threshold photoelectron spectroscopy* // J. Phys. B: At. Mol. Phys. — 2007. — Vol. 40, no. 13. — P. 2765.
117. Adam M. Y., Morin P., Wendin G. *Photoelectron satellite spectrum in the region of the 3s Cooper minimum of argon* // Phys. Rev. A. — 1985. — Vol. 31. — P. 1426.
118. Heimann P. A., Becker U., Kerkhoff H. G., Langer B., Szostak D., Wehlitz R., Lindle D. W., Ferrett T. A., Shirley D. A. *Helium and neon photoelectron satellites at threshold* // Phys. Rev. A. — 1986. — Vol. 34. — P. 3782.
119. Kossmann H., Krässig B., Schmidt V., Hansen J. E. *High-resolution measurements of the 3s satellite spectrum of argon between 77 and 120 eV photon energy* // Phys. Rev. Lett. — 1987. — Vol. 58. — P. 1620.
120. Becker U., Langer B., Kerkhoff H. G., Kupsch M., Szostak D., Wehlitz R., Heimann P. A., Liu S. H., Lindle D. W., Ferrett T. A., Shirley D. A. *Observation of many new argon valence satellites near threshold* // Phys. Rev. Lett. — 1988. — Vol. 60. — P. 1490.
121. Langer B., Viefhaus J., Hemmers O., Menzel A., Wehlitz R., Becker U. *Observation of parity-unfavored transitions in the nonresonant photoionization of argon* // Phys. Rev. A. — 1995. — Vol. 51. — P. R882.
122. Lagutin B. M., Petrov I. D., Sukhorukov V. L., Whitfield S. B., Langer B., Viefhaus J., Wehlitz R., Berrah N., Mahler W., Becker U. *Cross sections and angular distributions of the photoelectron correlation satellites of the Xe atom* // J. Phys. B: At. Mol. Phys. — 1996. — Vol. 29, no. 5. — P. 937.
123. Bristow D. J., Tse J. S., Bancroft G. M. *Experimental and theoretical shake-up studies. The rare gases* // Phys. Rev. A. — 1982. — Vol. 25. — P. 1.

124. Lindle D. W., Heimann P. A., Ferrett T. A., Kobrin P. H., Truesdale C. M., Becker U., Kerkhoff H. G., Shirley D. A. *Photoemission from the 3d and 3p subshells of Kr* // Phys. Rev. A. — 1986. — Vol. 33. — P. 319.
125. Sankari R., Kivimäki A., Aksela H., Aksela S., Prince K. C., Coreno M., Alagia M., de Simone M. *Krypton 3p excitations and subsequent resonant Auger decay* // Phys. Rev. A. — 2003. — Vol. 67. — P. 032710.
126. Hayaishi T., Murakami E., Morioka Y., Aksela H., Aksela S., Shigemasa E., Yagishita A. *Manifestation of Kr 3d and Xe 4d conjugate shake-up satellites in threshold-electron spectra* // Phys. Rev. A. — 1991. — Vol. 44. — R2771.
127. Bolognesi P., Avaldi L., Lopes M. C. A., Dawber G., King G. C., MacDonald M. A., Villani C., Tarantelli F. *Direct observation of the Kr(3d⁻¹4p⁻¹) and Xe (4d⁻¹5p⁻¹) doubly charged ion states by threshold-photoelectron coincidence spectroscopy* // Phys. Rev. A. — 2001. — Vol. 64. — P. 012701.
128. Racah G. *On a New Type of Vector Coupling in Complex Spectra* // Phys. Rev. — 1942. — Vol. 61. — P. 537.
129. Marr G. V., West J. B. *Absolute photoionization cross-section tables for helium, neon, argon, and krypton in the VUV spectral regions* // At. Data Nucl. Data Tables. — 1976. — Vol. 18, no. 5. — P. 497.
130. Tulkki J., Aksela S., Aksela H., Shigemasa E., Yagishita A., Furusawa Y. *Krypton 4p, 4s, and 3d partial photoionization cross sections below a photon energy of 260 eV* // Phys. Rev. A. — 1992. — Vol. 45. — P. 4640.
131. Chan W. F., Cooper G., Guo X., Burton G. R., Brion C. E. *Absolute optical oscillator strengths for the electronic excitation of atoms at high resolution. III. The photoabsorption of argon, krypton, and xenon* // Phys. Rev. A. — 1992. — Vol. 46. — P. 149.
132. Kennedy D. J., Manson S. T. *Photoionization of the Noble Gases: Cross Sections and Angular Distributions* // Phys. Rev. A. — 1972. — Vol. 5, issue 1. — P. 227—247.
133. Shanthi N., Deshmukh P. C., Manson S. T. *Photoionization cross-section, angular-distribution, and spin-polarization calculations for the 3p and 3d subshells of krypton* // Phys. Rev. A. — 1988. — Vol. 37. — P. 4720.

134. Cooper J. W., Manson S. T. *Photo-Ionization in the Soft X-Ray Range: Angular Distributions of Photoelectrons and Interpretation in Terms of Subshell Structure* // Phys. Rev. — 1969. — Vol. 177. — P. 157.
135. Bahrdt J., Holldack K., Kuske P., Müller R., Scheer M., Schmid P. *First Observation of Photons Carrying Orbital Angular Momentum in Undulator Radiation* // Phys. Rev. Lett. — 2013. — Vol. 111, issue 3. — P. 034801.
136. Molina-Terriza G., Torres J. P., Torner L. *Twisted photons* // Nature Physics. — 2007. — Vol. 3, no. 5. — P. 305—310.
137. Bekshaev A., Bliokh K. Y., Soskin M. *Internal flows and energy circulation in light beams* // Journal of Optics. — 2011. — Vol. 13, no. 5. — P. 053001.
138. Sueda K., Miyaji G., Miyanaga N., Nakatsuka M. *Laguerre-Gaussian beam generated with a multilevel spiral phase plate for high intensity laser pulses* // Opt. Express. — 2004. — Vol. 12, no. 15. — P. 3548—3553.
139. Beijersbergen M., Coerwinkel R., Kristensen M., Woerdman J. *Helical-wavefront laser beams produced with a spiral phaseplate* // Optics Communications. — 1994. — Vol. 112, no. 5. — P. 321—327.
140. Heckenberg N. R., McDuff R., Smith C. P., White A. G. *Generation of optical phase singularities by computer-generated holograms* // Opt. Lett. — 1992. — Vol. 17, no. 3. — P. 221—223.
141. Karimi E., Piccirillo B., Nagali E., Marrucci L., Santamato E. *Efficient generation and sorting of orbital angular momentum eigenmodes of light by thermally tuned q-plates* // Applied Physics Letters. — 2009. — Vol. 94, no. 23. — P. 231124.
142. Arlt J., Dholakia K. *Generation of high-order Bessel beams by use of an axicon* // Optics Communications. — 2000. — Vol. 177, no. 1. — P. 297—301.
143. Cai X., Wang J., Strain M. J., Johnson-Morris B., Zhu J., Sorel M., O'Brien J. L., Thompson M. G., Yu S. *Integrated Compact Optical Vortex Beam Emitters* // Science. — 2012. — Vol. 338, no. 6105. — P. 363—366.
144. Yang H., Xie Z., He H., Zhang Q., Yuan X. *A perspective on twisted light from on-chip devices* // APL Photonics. — 2021. — Vol. 6, no. 11. — P. 110901.

145. Peele A. G., McMahon P. J., Paterson D., Tran C. Q., Mancuso A. P., Nugent K. A., Hayes J. P., Harvey E., Lai B., McNulty I. *Observation of an x-ray vortex* // Opt. Lett. — 2002. — Vol. 27, no. 20. — P. 1752—1754.
146. Hernández-García C., Rego L., San Román J., Picón A., Plaja L. *Attosecond twisted beams from high-order harmonic generation driven by optical vortices* // High Power Laser Science and Engineering. — 2017. — Vol. 5.
147. Sasaki S., McNulty I. *Proposal for Generating Brilliant X-Ray Beams Carrying Orbital Angular Momentum* // Phys. Rev. Lett. — 2008. — Vol. 100, issue 12. — P. 124801.
148. Hemsing E., Marinelli A., Rosenzweig J. B. *Generating Optical Orbital Angular Momentum in a High-Gain Free-Electron Laser at the First Harmonic* // Phys. Rev. Lett. — 2011. — Vol. 106, issue 16. — P. 164803.
149. Jentschura U. D., Serbo V. G. *Compton upconversion of twisted photons: backscattering of particles with non-planar wave functions* // The European Physical Journal C. — 2011. — Vol. 71, issue 3.
150. Jentschura U. D., Serbo V. G. *Generation of High-Energy Photons with Large Orbital Angular Momentum by Compton Backscattering* // Phys. Rev. Lett. — 2011. — Vol. 106, issue 1. — P. 013001.
151. He J., Wang X., Hu D., Ye J., Feng S., Kan Q., Zhang Y. *Generation and evolution of the terahertz vortex beam* // Opt. Express. — 2013. — Vol. 21, no. 17. — P. 20230—20239.
152. Shen Y., Campbell G. T., Hage B., Zou H., Buchler B. C., Lam P. K. *Generation and interferometric analysis of high charge optical vortices* // Journal of Optics. — 2013. — Vol. 15, no. 4. — P. 044005.
153. Ribic P. R., Gauthier D., De Ninno G. *Generation of Coherent Extreme-Ultraviolet Radiation Carrying Orbital Angular Momentum* // Phys. Rev. Lett. — 2014. — Vol. 112, issue 20. — P. 203602.
154. Allen L., Beijersbergen M. W., Spreeuw R. J. C., Woerdman J. P. *Orbital angular momentum of light and the transformation of Laguerre-Gaussian laser modes* // Phys. Rev. A. — 1992. — Vol. 45, issue 11. — P. 8185—8189.
155. Allen L., Padgett M., Babiker M. *IV The Orbital Angular Momentum of Light* // Vol. 39 / ed. by E. Wolf. — Elsevier, 1999. — P. 291—372. — (Progress in Optics).

156. Durnin J. *Exact solutions for nondiffracting beams. I. The scalar theory* // J. Opt. Soc. Am. A. — 1987. — Vol. 4, no. 4. — P. 651—654.
157. Durnin J., Miceli J. J., Eberly J. H. *Diffraction-free beams* // Phys. Rev. Lett. — 1987. — Vol. 58, issue 15. — P. 1499—1501.
158. Babiker M., Andrews D. L., Lembessis V. E. *Atoms in complex twisted light* // Journal of Optics. — 2018. — Vol. 21, no. 1. — P. 013001.
159. Surzhykov A., Seipt D., Fritzsche S. *Probing the energy flow in Bessel light beams using atomic photoionization* // Phys. Rev. A. — 2016. — Vol. 94, issue 3. — P. 033420.
160. Kosheleva V. P., Zaytsev V. A., Müller R. A., Surzhykov A., Fritzsche S. *Resonant two-photon ionization of atoms by twisted and plane-wave light* // Phys. Rev. A. — 2020. — Vol. 102, issue 6. — P. 063115.
161. Ramakrishna S., Hofbrucker J., Fritzsche S. *Photoexcitation of atoms by cylindrically polarized Laguerre-Gaussian beams* // Phys. Rev. A. — 2022. — Vol. 105, issue 3. — P. 033103.
162. Araoka F., Verbiest T., Clays K., Persoons A. *Interactions of twisted light with chiral molecules: An experimental investigation* // Phys. Rev. A. — 2005. — Vol. 71, issue 5. — P. 055401.
163. Peshkov A. A., Fritzsche S., Surzhykov A. *Ionization of H_2^+ molecular ions by twisted Bessel light* // Phys. Rev. A. — 2015. — Vol. 92, issue 4. — P. 043415.
164. Matula O., Hayrapetyan A. G., Serbo V. G., Surzhykov A., Fritzsche S. *Atomic ionization of hydrogen-like ions by twisted photons: Angular distribution of emitted electrons* // Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics. — 2013. — Vol. 46, no. 20. — P. 205002.
165. Seipt D., Müller R. A., Surzhykov A., Fritzsche S. *Two-color above-threshold ionization of atoms and ions in XUV Bessel beams and intense laser light* // Phys. Rev. A. — 2016. — Vol. 94, issue 5. — P. 053420.
166. Picón A., Mompart J., Vázquez de Aldana J. R., Plaja L., Calvo G. F., Roso L. *Photoionization with orbital angular momentum beams* // Opt. Express. — 2010. — Vol. 18, no. 4. — P. 3660—3671.

167. Cooper J. W. *Multipole corrections to the angular distribution of photoelectrons at low energies* // Phys. Rev. A. — 1990. — Vol. 42, issue 11. — P. 6942—6945.
168. Cooper J. W. *Photoelectron-angular-distribution parameters for rare-gas subshells* // Phys. Rev. A. — 1993. — Vol. 47, issue 3. — P. 1841—1851.
169. Schulz S. A.-L., Fritzsche S., Müller R. A., Surzhykov A. *Modification of multipole transitions by twisted light* // Phys. Rev. A. — 2019. — Vol. 100, issue 4. — P. 043416.
170. Rose M. E. *Elementary theory of angular momentum*. — Wiley, 1957.
171. Eichler J., Meyerhof W. E. *Chapter 4 - Relativistic electron motion* // Relativistic Atomic Collisions / ed. by J. Eichler, W. E. Meyerhof. — San Diego : Academic Press, 1995. — P. 61—96.
172. Greiner W. *Relativistic Quantum Mechanics. Wave Equations*. — Springer Berlin, Heidelberg, 1990.
173. Scholz-Marggraf H. M., Fritzsche S., Serbo V. G., Afanasev A., Surzhykov A. *Absorption of twisted light by hydrogenlike atoms* // Phys. Rev. A. — 2014. — Vol. 90, issue 1. — P. 013425.
174. Krässig B., Kanter E. P., Southworth S. H., Guillemin R., Hemmers O., Lindle D. W., Wehlitz R., Martin N. L. S. *Photoexcitation of a Dipole-Forbidden Resonance in Helium* // Phys. Rev. Lett. — 2002. — Vol. 88, issue 20. — P. 203002.
175. Argenti L., Moccia R. *Nondipole effects in helium photoionization* // Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics. — 2010. — Vol. 43, no. 23. — P. 235006.
176. Shaw P. S., Arp U., Southworth S. H. *Measuring nondipolar asymmetries of photoelectron angular distributions* // Phys. Rev. A. — 1996. — Vol. 54, issue 2. — P. 1463—1472.

Приложение А

Аналитические выражения, используемые в вычислениях

В формулах в данном приложении будут использованы обозначения: $\hat{j} = \sqrt{2j+1}$; D – дипольный оператор; индекс «0» у углового момента обозначает начальное состояние системы до ионизации; индекс «f» у углового момента обозначает состояние остаточного иона после ионизации. Также всюду используются стандартные обозначения для коэффициентов Клебша-Гордана, $6j$ - и $9j$ -символов.

А.1 Однофотонная ионизация из неполяризованного начального состояния

При однофотонной ионизации из неполяризованного состояния, угловое распределение фотоэлектронов в дипольном приближении имеет общий вид:

1) для линейно поляризованного падающего излучения:

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{4\pi} (1 + \beta P_2(\cos \theta)) ; \quad (\text{A.1})$$

2) для неполяризованного падающего излучения:

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{4\pi} \left(1 - \frac{\beta}{2} P_2(\cos \theta) \right) . \quad (\text{A.2})$$

Параметр анизотропии β (β_2) может быть вычислен в произвольной схеме связи угловых моментов. В настоящей работе использовалось 2 типа связи: LS и jK . Параметр β (β_2) в этих схемах связи даётся выражениями:

$$\begin{aligned} \beta_{LS} = & \sqrt{6}(-1)^{L_f+L_0} N_{LS}^{-1} \sum_{l'l'} (-1)^{L-L'} \hat{l} \hat{l}' \hat{L} \hat{L}' (l0, l'0 | 20) \times \\ & \times \left\{ \begin{matrix} L & L' & 2 \\ l' & l & L_f \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} L & L' & 2 \\ 1 & 1 & L_0 \end{matrix} \right\} \langle (L_f l) L || D || L_0 \rangle \langle (L_f l') L' || D || L_0 \rangle^* , \quad (\text{A.3}) \end{aligned}$$

где

$$N_{LS} = \sum_{lL} | \langle (L_f l) L || D || L_0 \rangle |^2 ; \quad (\text{A.4})$$

$$\begin{aligned}
\beta_{jK} &= \sqrt{6}(-1)^{J_f+J_0-1/2} N_{jK}^{-1} \sum_{\substack{lKJ \\ l'K'J'}} (-1)^{J-J'} \hat{l}' \hat{K} \hat{K}' \hat{J} \hat{J}' (l0, l'0 | 20) \times \\
&\times \left\{ \begin{matrix} K & K' & 2 \\ l' & l & J_f \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} K & K' & 2 \\ J' & J & \frac{1}{2} \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} J & J' & 2 \\ 1 & 1 & J_0 \end{matrix} \right\} \langle (J_f l) K || D || J_0 \rangle \langle (J_f l') K' || D || J_0 \rangle^* ,
\end{aligned} \tag{A.5}$$

где

$$N_{jK} = \sum_{lKJ} | \langle (J_f l) K || D || J_0 \rangle |^2 . \tag{A.6}$$

При этом полное сечение процесса $(\sigma_0)_{LS(jK)} = 4\pi N_{LS(jK)}$.

A.2 Двухфотонная двойная ионизация

При двухфотонной двойной ионизации, угловое распределение фотоэлектронов, образованных на второй ступени ионизации, в дипольном приближении под действием линейно поляризованного излучения имеет общий вид:

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{4\pi} (1 + \beta_2 P_2(\cos \theta) + \beta_4 P_4(\cos \theta)) . \tag{A.7}$$

Такой процесс обсуждается в разделах 3.4.1 и 3.4.2 в рамках приближения jK -связи. Поэтому ниже приведены выражения в рамках этого типа связи моментов.

$$\beta_2 = \frac{\beta_2^{(\text{top})}}{N_\beta}; \quad (\text{A.8})$$

$$\beta_4 = \frac{\beta_4^{(\text{top})}}{N_\beta}; \quad (\text{A.9})$$

$$\begin{aligned} \beta_2^{(\text{top})} &= \sum_{\substack{lKJJ_f \\ l'K'J'}} (-1)^{2K+J_f+J'+3/2} \hat{K} \hat{K}' \hat{J} \hat{J}' \hat{l} \hat{l}' (l0, l'0 | 20) \begin{Bmatrix} l & l' & 2 \\ K' & K & J_f \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} K & K' & 2 \\ J' & J & \frac{1}{2} \end{Bmatrix} \\ &\times \left(\frac{(-1)^{J_0+J}}{\hat{J}_0} (-\sqrt{2}) \begin{Bmatrix} 1 & J & J_0 \\ J' & 1 & 2 \end{Bmatrix} + \frac{(-1)^{J_0+J'}}{\sqrt{3}} \begin{Bmatrix} J & J_0 & 1 \\ J_0 & J' & 2 \end{Bmatrix} \mathcal{A}_{20^-} \right. \\ &\left. - \frac{10}{\sqrt{7}} \begin{Bmatrix} J_0 & 1 & J \\ J_0 & 1 & J' \\ 2 & 2 & 2 \end{Bmatrix} \mathcal{A}_{20} \right) \langle (J_f l) K || D || J_0 \rangle \langle (J_f l') K' || D || J_0 \rangle^*; \end{aligned} \quad (\text{A.10})$$

$$\begin{aligned} \beta_4^{(\text{top})} &= 6\sqrt{\frac{5}{7}} \sum_{\substack{lKJJ_f \\ l'K'J'}} (-1)^{2K+J_f+J'+3/2} \hat{K} \hat{K}' \hat{J} \hat{J}' \hat{l} \hat{l}' \mathcal{A}_{20}(l0, l'0 | 40) \begin{Bmatrix} l & l' & 4 \\ K' & K & J_f \end{Bmatrix} \times \\ &\times \begin{Bmatrix} K & K' & 4 \\ J' & J & \frac{1}{2} \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} J_0 & 1 & J \\ J_0 & 1 & J' \\ 2 & 2 & 4 \end{Bmatrix} \langle (J_f l) K || D || J_0 \rangle \langle (J_f l') K' || D || J_0 \rangle^*; \end{aligned} \quad (\text{A.11})$$

$$\begin{aligned} N_\beta &= \sum_{lKJJ_f} (-1)^{2J_f+3J+J_0+1} \left(\frac{(-1)^{J_0+J}}{\hat{J}_0\sqrt{3}} + \sqrt{2} \begin{Bmatrix} J_0 & 1 & J \\ 1 & J_0 & 2 \end{Bmatrix} \mathcal{A}_{20} \right) \times \\ &\times |\langle (J_f l) K || D || J_0 \rangle|^2; \end{aligned} \quad (\text{A.12})$$

$$\mathcal{A}_{20}(J_f) = -\sqrt{2} \frac{\mathcal{A}_{20}^{(\text{top})}}{N_A}; \quad (\text{A.13})$$

$$\begin{aligned} \mathcal{A}_{20}^{(\text{top})} \equiv \mathcal{A}_{20} &= \sum_{lKK'} (-1)^{J_f+l+K+K'+3/2} \hat{K} \hat{K}' \begin{Bmatrix} J_f & J_f & 2 \\ K' & K & l \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} 1 & 1 & 2 \\ K & K' & \frac{1}{2} \end{Bmatrix} \times \\ &\times \langle (J_f l) K || D || J_0 \rangle \langle (J_f l') K' || D || J_0 \rangle^*; \end{aligned} \quad (\text{A.14})$$

$$\begin{aligned} N_A &= \sum_{lKK'} (-1)^{J_f+l+K+K'+3/2} \hat{K} \hat{K}' \begin{Bmatrix} J_f & J_f & 0 \\ K' & K & l \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} 1 & 1 & 0 \\ K & K' & \frac{1}{2} \end{Bmatrix} \times \\ &\times \langle (J_f l) K || D || J_0 \rangle \langle (J_f l') K' || D || J_0 \rangle^*. \end{aligned} \quad (\text{A.15})$$