

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА

---

Научно-исследовательский институт ядерной физики  
имени Д.В. Скобельцына

*На правах рукописи*

Грызлова Елена Владимировна

**ВЕКТОРНЫЕ КОРРЕЛЯЦИИ В НЕЛИНЕЙНЫХ  
ПРОЦЕССАХ ИОНИЗАЦИИ АТОМОВ  
ВЫСОКОЧАСТОТНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ**

Специальность

1.3.6 Оптика

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени

доктора физико-математических наук

Научный консультант:

доктор физико-математических наук

Грум-Гржимайло Алексей Николаевич

Москва-2024

# Содержание

Используемые обозначения и сокращения	4
Введение	5
<b>1 Современное состояние исследований по теме диссертации</b>	<b>22</b>
1.1 Новые нелинейные процессы в полях высокой частоты . . . . .	22
1.2 Теория нелинейных процессов . . . . .	29
1.3 Исследования поляризационных и корреляционных характеристик ионизации . . . . .	34
1.4 Автоионизационные состояния . . . . .	37
1.5 Недипольные явления . . . . .	41
1.6 Эффекты сверхтонкого расщепления . . . . .	44
<b>2 Формулировка основных положений теоретического метода</b>	<b>46</b>
2.1 Последовательная кратная ионизация атомов инертных газов . . . . .	50
2.2 Фактор деполяризации $h(J, J')$ . . . . .	55
<b>3 Последовательная кратная ионизация в области гладкого непрерывного спектра</b>	<b>59</b>
3.1 Расчеты параметров угловой анизотропии для 2PDI атомов инертных газов . . . . .	59
3.2 Переход к $LS$ -схеме связи и роль когерентности возбуждения подуровней тонкой структуры . . . . .	67
3.3 Модель Купера-Заре для последовательной кратной ионизации	71
3.4 Расчеты функции угловой корреляции электронов для 2PDI атомов инертных газов . . . . .	78
3.5 Последовательная тройная трехфотонная ионизация . . . . .	88
<b>4 Роль автоионизационных состояний в последовательной кратной ионизации</b>	<b>97</b>
4.1 Последовательная двойная ионизация в окрестности частично-дырочных АИС ионов . . . . .	98

4.2	Последовательная двойная ионизация в окрестности серии ридберговских АИС ионов . . . . .	104
4.3	Резонансное возбуждение автоионизационных состояний . . . .	115
4.4	Дважды резонансная двойная трехфотонная ионизация . . . .	119
<b>5</b>	<b>Изменение поляризации, вызванное сверхтонким взаимодействием</b>	<b>125</b>
5.1	Анализ параметра деполяризации . . . . .	127
5.2	Представление наблюдаемых в терминах парциальных амплитуд	128
5.3	Расчет дихроизма и параметров угловой анизотропии при дважды резонансной ионизации атома ксенона двумя импульсами с различными комбинациями поляризаций . . . . .	132
<b>6</b>	<b>Полный эксперимент по последовательной двойной двухфотонной ионизации атомов инертных газов</b>	<b>140</b>
<b>7</b>	<b>Заключение</b>	<b>150</b>
	<b>Приложение: Статистические тензора фотона</b>	<b>187</b>

# Используемые обозначения и сокращения

СИМВОЛ	значение
2PDI	двойная двухфотонная последовательная ионизация
3PDI	двойная трехфотонная последовательная и-я
3PTI	тройная трехфотонная последовательная и-я
CMD	циркулярный магнитный дихроизм
DCH	double-core hole, двойная К-вакансия
FWHM	ширина на половине высоты
LD	линейный дихроизм
XUV	экстремальный ультрафиолет
VUV	(ВУФ) вакуумный ультрафиолет
FEL	Free-electron laser
VMI	velocity map imaging (детектор)
метод MCHF	метод самосогласованного поля Хартрии-Фока со смешиванием конфигураций
$jK$ -схема	$ \{(L_f + S_f)J_f + \ell\}[K] + 1/2S : J\rangle$
$LS$ -схема	$ (L_f + \ell)L (S_f + 1/2)S\rangle$
$LSJ$ -схема	$ (L_f + \ell)L + (S_f + 1/2)S : J\rangle$
$\delta_{nn'}$	символ Кронекера
$P_n(x)$	полином Лежандра
АИС	автоионизационные состояния
ЛСЭ	Лазер на свободных электронах
ФУК	функция угловой корреляции
$\mathcal{G}_{L_f S_f}^{L_g S_g \ell} = (p^4 L' S'   \{p^5 2 P)$	генеалогический коэффициент
$\{Y_{k_1}(\vartheta_1, \varphi_1) \otimes Y_{k_2}(\vartheta_2, \varphi_2)\}_{KM}$	биполярная сферическая гармоника
$(a\alpha, b\beta   c\gamma)$	коэффициент Клебша-Гордона
$\left\{ \begin{matrix} a & b & c \\ d & e & f \end{matrix} \right\}$	6j-символ
$\left\{ \begin{matrix} a & b & c \\ d & e & f \\ g & h & i \end{matrix} \right\}$	9j-символ
$Y_{kq}$	сферическая функция

# Введение

## Актуальность

Развитие техники генерации излучения вакуумного ультрафиолетового (ВУФ) и рентгеновского диапазонов открыло новое направление в физике взаимодействия излучения с квантовыми системами, а именно, изучение процессов нелинейной ионизации высокочастотным излучением. Создание лазеров на свободных электронах (ЛСЭ), синхротронных источников четвертого поколения, генерирующих излучение на несколько порядков более интенсивное, чем ранее, и прогресс лазеров на генерации высоких гармоник, позволившие получить уникальные для этого диапазона интенсивность и длительность импульсов (0.1 - 100 фс), привели к зарождению многих направлений в исследованиях элементарных фотопроцессов, ранее либо недоступных, либо доступных лишь в оптическом диапазоне. К этим направлениям относятся: нелинейные фотопроцессы с участием небольшого числа фотонов, фемто- и аттосекундные атомно-молекулярные процессы, исследования по фотоэлектронной спектроскопии положительно заряженных ионов в газовой фазе, физика состояний с двумя глубокими вакансиями и ряд других.

Наблюдение рассматриваемых в диссертации процессов стало возможным только с появлением последнего поколения лазеров на свободных электронах (2005 г.) и на генерации гармоник. По масштабности влияния ожидаемый прогресс в физике высокочастотного излучения, вызванный лазерами на свободных электронах, может даже превзойти прогресс в физике оптического и инфракрасного излучения, вызванный созданием оптических лазеров в 1960. Отличительной особенностью при взаимодействии атомов и молекул с излучением вакуумного ультрафиолетового и мягкого рентгеновского диапазонов является то, что доминирующим процессом является фотоэффект. Хотя последний был известен уже более 100 лет [1], до последнего времени теория фотоионизации атомов и молекул излучением ВУФ диапазона разрабатывалась для процессов, которые можно изучать экспериментально с помощью источников синхротронного излучения третьего поколения. Развитие же теории фотоионизации фемто- и аттосекундными импульсами

ВУФ и рентгеновского излучения с интенсивностью на 8-10 порядков больше, чем у синхротронных источников предыдущего поколения, находится в стадии становления. Это в первую очередь относится к процессам, которые принципиально невозможно было наблюдать в этом диапазоне без использования лазеров на свободных электронах и на генерации высоких гармоник: надпороговую ионизацию, включая ионизацию под совместным воздействием пучков ВУФ и оптического излучения, двух- и трехфотонную двойную ионизацию, проходящую через промежуточную стадию формирования однократно заряженного иона, и другие процессы с небольшими сечениями, требующие больших интенсивностей высокочастотного излучения.

Считанные единицы экспериментов по фотоионизации положительно заряженных ионов были доступны до появления ЛСЭ [2]. В полях ЛСЭ дважды или многократно заряженные ионы эффективно создаются последовательным поглощением нескольких фотонов. Необходимым условием является достаточно высокая интенсивность излучения, чтобы ионная мишень не успевала разлететься за счет кулоновского отталкивания, и акты фотоионизации происходили один за другим. Лазеры на свободных электронах предоставили возможность наблюдать многократно заряженные ионы и кластеры [3].

Развитие теории нелинейной фотоионизации короткими интенсивными импульсами ВУФ и рентгеновского излучения необходимо для принципиального понимания динамики фотопроцессов в малых квантовых объектах и более сложных явлений, например, визуализации отдельных биомолекул или их нанокристаллов; получения изображений из одиночных рентгеновских изображений [4], оптики сверхбыстрых процессов [5] и астрофизики [6]. Физика образования кратных ионов и химия из взаимодействия важна для понимания процессов в межзвездной среде [7] и во внешних слоях ионосферы планет солнечной системы [8].

## **Цели и задачи исследования**

Диссертационное исследование посвящено созданию и развитию теоретического подхода для описания нелинейных процессов, вызываемых в атомах и атомарных ионах короткими интенсивными импульсами

излучения ультрафиолетового и рентгеновского диапазонов. Речь идет о когерентном излучении с интенсивностью  $10^{12} - 10^{14}$  Вт/см<sup>2</sup>, длительностью 10 – 100 фс, энергией 10 эВ - 5 КэВ, и определенной степенью круговой или линейной поляризации. Излучение с такими параметрами генерируется современными лазерами на свободных электронах (ЛСЭ) или будет достигнуто в ближайшее время.

Переход источников излучения на качественно новый уровень выдвинул совершенно новые требования к теории нелинейной ионизации, например, значительно возросла роль процессов в области непрерывного спектра квантовых систем или роль недипольных эффектов. Целью диссертационного исследования являлось создание теории поляризационных и корреляционных нелинейных явлений, происходящих в атомах под действием высокочастотного излучения или комбинации высокочастотного и оптического излучения. Полное описание многократной ионизации - важный шаг к пониманию нелинейного взаимодействия материи с интенсивным высокочастотным излучением.

(1) Задачей являлось получить аналитические выражения для векторных корреляций при кратной ионизации атомов, представленные в виде билинейных комбинаций амплитуд парциальных волн, выполнить расчеты с соответствующей современному уровню спектроскопической точностью. (2) На основании проведенных исследований выяснить границы применимости используемых теоретических методов. (3) При возможности, дать рекомендации для оптимального наблюдения предсказанных в диссертации эффектов или выполнить сравнение с имеющимися в литературе данными. (4) Наконец, сформулировать теоретическую модель для постановки *полного эксперимента* по кратной ионизации, то есть определения минимального набора наблюдаемых, необходимых для восстановления всех участвующих в процессе амплитуд.

## **Объект и предмет исследования**

Динамика процессов, происходящих под действием высокочастотного излучения, отличается от динамики процессов под действием излучения оптического диапазона. Как правило, для ионизации атома оптическим полем необходимо поглощение пяти или более фотонов, что подразумевает

высокую плотность потока фотонов. При ионизации же высокочастотным полем достаточно 1-2 фотонов. Объектом исследования, являются процессы, недоступные ранее: последовательная кратная ионизация атомов (рис. 1a), двухфотонная резонансная ионизация ионов или замкнутых оболочек атомов (рис. 1b). Возможны также различные комбинации этих процессов.

Последовательная двойная ионизация (Two-photon double ionization - 2PDI) атомов является простейшим нелинейным процессом, возможным под действием излучения ВУФ диапазона. Она протекает в два этапа: неполяризованный атом ионизируется первым фотоном, причем фотоэлектрон получает энергию, достаточную, чтобы улететь, не взаимодействуя с полем. Будучи тяжелее, ион остается в поле действия излучения и, если энергия фотонов выше ионизационного порога иона, то он повторно ионизируется (рис. 1a). Промежуточный ион поляризован, то есть сохраняет память о первой ступени процесса, однако между поглощением первого и второго фотонов его состояние может значительно измениться (например, произойдет деполяризация). Следует отметить, что все акты ионизации идут при поглощении фотонов одного и того же импульса ЛСЭ, и соответственно частота и поляризация фотонов одинаковы.

Резонансная двухфотонная ионизация слабосвязанных оболочек щелочных элементов или молекул (рис. 1b) активно исследовалась, так как для ее реализации достаточно полей оптического или инфракрасного диапазонов. Однако для атомов или ионов инертных газов, и тем более для ионизации внутренних оболочек требуются фотоны большей энергии. Этот процесс может происходить как вариация второй ступени последовательной двойной двухфотонной ионизации, когда энергия фотона выше порога ионизации атома, но ниже порога ионизации однократного иона, и называется последовательная двойная трехфотонная ионизация (Three-photon double ionization - 3PDI).

Предметом исследования являются векторные характеристики, а именно, угловые распределения и угловые корреляционные функции фотоэлектронов, а также различного рода дихроизмы, в кратной фотоионизации атомов несколькими фотонами. Выбранные мишени и параметры излучения соответствуют реализации многофотонного режима ионизации, а не режима сильного поля. Особенностью многофотонной

ионизации в вакуумно-ультрафиолетовом диапазоне является то, что уже одного-двух фотонов достаточно, чтобы ионизовать атом, поэтому особенную роль приобретают процессы в непрерывном спектре. Поскольку первый акт фотоионизации служит триггером для запуска последующих актов фотоионизации и Оже-распадов, то органической частью изучения кратной ионизации атомов в поле лазеров на свободных электронах, является изучение ионизации положительно заряженных ионов.

Физика процессов, вызванных совместным полем высокочастотного и оптического источников излучения, еще богаче. Высокочастотный фотон может возбудить дискретное состояние с последующей ионизацией поляризованного возбужденного состояния оптическим фотоном, то есть произойдет резонансная (или дважды резонансная) ионизация (рис. 1b). Тот факт, что частоты и поляризации полей управляются независимо, открывает множество возможностей для исследования динамики фотопроцессов. Для этих процессов можно обсуждать такие важные параметры, как круговой (циркулярный) и линейный дихроизм, интегральные и дифференциальные по углу фотоэмиссии.

Перечисленные процессы являются самыми простыми, в некотором роде базовыми. При соответствующем выборе частоты фотонов, могут реализоваться различные их комбинации. В диссертации рассматриваются следующие возможности: трехфотонная последовательная тройная ионизация (ЗРТИ) - следующая ступень 2PDI, происходящая когда энергия фотона выше порога ионизации дважды заряженного иона; двойная трехфотонная дважды резонансная ионизация, идущая когда энергия фотона лежит между порогами ионизации атома и иона (фактически, комбинация а и b (рис. 1)).

## Методология исследования

Нелинейные процессы, изучаемые в диссертации, происходят скорее в многофотонном режиме, чем в режиме сильного поля. Критерием служит величина *параметра Келдыша* [9], характерная для типичных условий, реализуемых сейчас на лазерах на свободных электронах. Взаимодействие поля и атома описывается в низшем исчезающем порядке теории

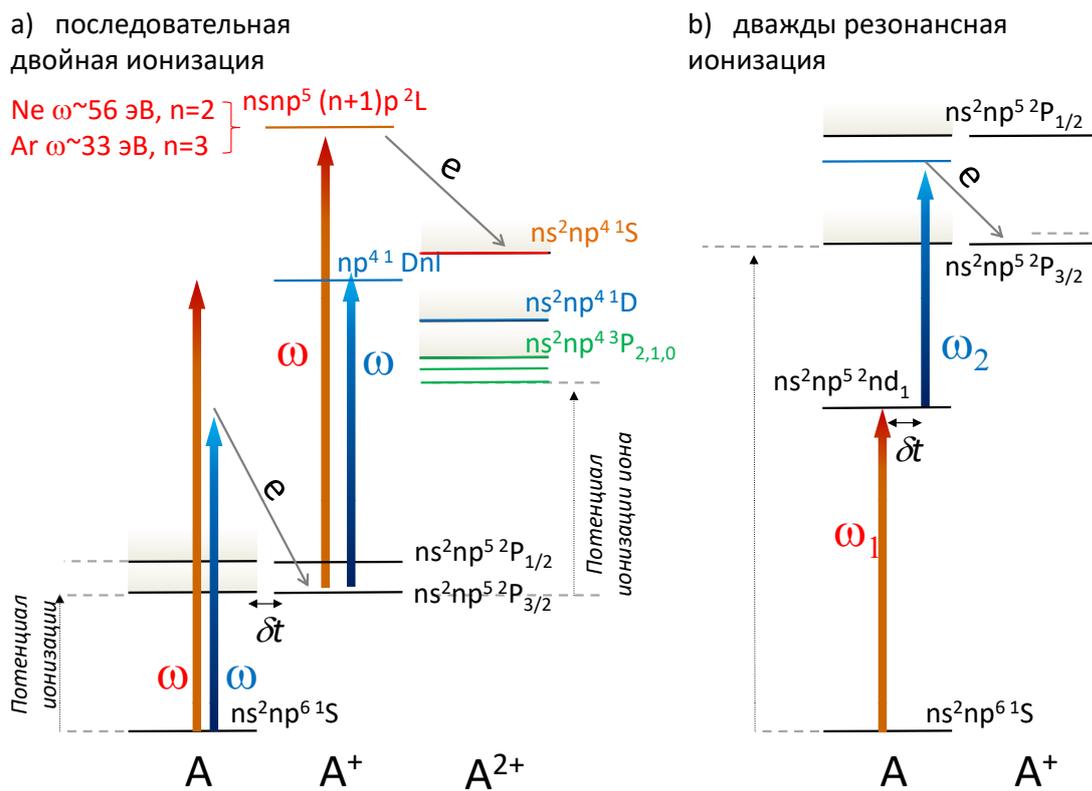


Рис. 1: Примеры простейших процессов, наблюдаемых в высокочастотном диапазоне. а) последовательная кратная ионизация атомов, б) двухфотонная резонансная ионизация замкнутых оболочек атомов (в оптическом диапазоне возможна только для слабо связанных оболочек щелочных элементов)

возмущения, как в дипольном приближении, так и с учетом первых недипольных поправок.

Для определения наблюдаемых величин, в диссертации используется подход, основанный на методе матрицы плотности [10] и статистических тензоров углового момента [11–13]. В этом подходе наблюдаемые величины, такие как угловые распределения и функции угловой корреляции фотоэлектронов, представляются в виде билинейных комбинаций амплитуд переходов в состояния с определенными значениями орбитального момента и его проекции, то есть в виде разложения по парциальным волнам. Метод статистических тензоров углового момента удобен для описания систем с различной поляризацией углового или спинового момента, в частности, для фотоионизации поляризованных систем поляризованными полями. Электромагнитное поле, распространяющееся в определенном направлении, и являющиеся когерентной суперпозицией состояний с определенной спиральностью  $\lambda = \pm 1$  рассматривается в виде разложения в ряд по неприводимым тензорным операторам определенного ранга [14; 15].

Амплитуды переходов и фотоионизации, так же как автоионизационные ширины и энергии состояния, могут быть рассчитаны с необходимой степенью точности различными спектроскопическими методами. В диссертации, за небольшими исключениями (параграф 4.2, 4.3), используется метод самосогласованного поля Хартри-Фона с разложением по конфигурация, иногда с последующей диагонализацией по полному моменту с использованием релятивистского Гамильтониана Брейта-Паули [16]. Качество спектроскопических моделей, как правило, проверялось сравнением с экспериментальными данными по атомной ионизации, являющейся первой ступенью рассматриваемых в диссертации процессов [17–21].

## **Научная новизна**

На основе формализма статистических тензоров развита теория процессов последовательной ионизации атомов небольшим числом фотонов диапазона вакуумного ультрафиолета или мягкого рентгена, применяемая для излучения средней интенсивности. Получены общие выражения, позволяющие определить дифференциальные и интегральные сечения

кратной ионизации, а также функцию угловой корреляции фотоэлектронов. Теоретический подход позволил определить критерии необходимости выхода за пределы дипольного приближения, и рассчитать соответствующие недипольные поправки.

(1) На основании развитого формализма были впервые получены параметры, характеризующие угловые распределения и угловые корреляционные функции фотоэлектронов в процессе двойной двухфотонной ионизации атомов инертных газов полями с линейной и круговой поляризацией. Продемонстрирована роль поляризации промежуточного ионного состояния, и его деполяризации за счет эволюции подуровней тонкой структуры между актами поглощения фотона.

(2) Впервые показана возможность реализации полного эксперимента при последовательной кратной ионизации атома.

(3) Обнаружена возможность наблюдения недипольных эффектов в процессе двойной двухфотонной ионизации, причем указанная возможность реализуется в области энергий много ниже, чем предполагалось ранее. Исследовано, как изменение поляризации меняет возможные каналы процесса двойной двухфотонной ионизации, и продемонстрировано, что значимость недипольных эффектов может быть значительно подчеркнута соответствующим выбором поляризации излучения.

(4) Исследована роль ридберговских и частично-дырочных автоионизационных состояний иона в процессе последовательной кратной ионизации. Впервые получены дифференциальные характеристики фотоэлектронов при ионизации ионов в окрестности автоионизационных состояний. Показано, как автоионизационные состояния одной из ступеней меняют дифференциальные характеристики электронов, испущенных на другой ступени.

(5) Развитый формализм применен для исследования процессов кратной ионизации большим числом фотонов. Впервые получены дифференциальные и интегральные спектры фотоэлектронов при тройной трехфотонной ионизации атома неона. Предсказано существование корреляций между вероятностями испускания фотоэлектронов на несмежных ступенях. Исследована возможность двойной трехфотонной ионизации, с резонансно усиленной ступенью ионизации иона. Открыт

новый тип автоионизационных состояний ионов инертных газов, и указана возможность реализации нового механизма двойной дважды резонансно усиленной трехфотонной ионизации.

(6) Получены общие выражения, описывающие угловые распределения фотоэлектронов при однократной ионизации атомов комбинированным полем двух источников с различной частотой и поляризацией, применимые как для резонансных процессов типа накачка-зондирование, так и для прямой ионизации. Подход применен для определения наблюдаемых при дважды резонансной ионизации атома ксенона для произвольных комбинаций поляризаций полей. Впервые показано, что измерение угловых распределений фотоэлектронов при двухчастотной ионизации может использоваться как метод определения параметров сверхтонкой структуры в условиях частичного перекрытия данных подуровней.

## **Теоретическая и практическая значимость**

Полученные в результате диссертационного исследования аналитические выражения для наблюдаемых - угловых распределений и угловых корреляционных функций фотоэлектронов, интегральных и дифференциальных дихроизмов, - являются довольно общими и применимы для других оболочек или мишеней, или при отличных от рассмотренных условиях когерентности. При подстановке соответствующих амплитуд, рассчитанных каким-либо программным пакетом, они могут применяться к ионизации внутренних оболочек, позволяют учесть сильную связь каналов. Кроме того, сама по себе аналитическая форма наблюдаемых величин позволяет наложить определенные ограничения на максимальную или минимальную величину эффектов, оценить степень поляризации поля или деполяризации системы.

Чрезвычайная ресурсоемкость экспериментов с использованием лазеров на свободных электронах требует тщательного планирования постановки задачи еще на уровне подачи заявки на время на пучке. Поэтому потребность в расчетах, соответствующих реализованным или ожидаемым в ближайшем будущем условиям эксперимента, при учете спектроскопических особенностей реальных мишеней, чрезвычайно высока. Исследования

недипольных эффектов, возможности постановки полного эксперимента и роли автоионизационных состояний в кратной ионизации атомов уже послужили основой нескольких успешных экспериментов. Результаты, представленные в диссертации, могут использоваться для диагностики пучков, в первую очередь для определения степени круговой или линейной поляризации, и степени когерентности. Предложенный автором диссертации метод определения параметров сверхтонкого воздействия для частично перекрывающихся подуровней, реализованный на примере атома ксенона, уже применялся и другими авторами для атома криптона [22].

### **Положения, выносимые на защиту:**

1 При последовательной двойной ионизации атомов инертных газов выстроенность промежуточного иона  $A^+$  проявляется тем сильнее (коэффициент при поляризационном параметре выстроенности  $A_2$  тем больше), чем более когерентно заселение подуровней его тонкой структуры, в предельном случае полностью когерентного заселения роль выстроенности в 3 раза выше, чем в предельном случае полностью некогерентного заселения. Утверждение справедливо для 2PDI как излучением линейной, так и круговой поляризации, как в дипольном приближении, так и с учетом первых поправок к дипольному приближению, для фотоэлектронов как первой, так и второй ступени.

2 При 2PDI атомов инертных газов вклад поляризации промежуточного состояния  $A^+$  зависит от состояния конечного иона  $A^{2+}$ , и всегда имеет противоположный знак для термов  $np^{41}S$  и  $np^{43}P$ . В пренебрежении зависимостью волновых функций непрерывного спектра от терма системы коэффициент при поляризационном параметре выстроенности  $A_2$  относится как 1 : 1/10 : -1/2 для термов конечного иона  $np^{41}S$ ,  $^1D$  и  $^3P$ , соответственно. Утверждение справедливо для 2PDI как излучением линейной, так и круговой поляризации, как в дипольном приближении, так и с учетом первых поправок к дипольному приближению, для фотоэлектронов как первой, так и второй ступени.

3 При 2PDI атомов инертных газов в области энергии, соответствующей бесструктурному непрерывному спектру, угловые распределения фотоэлектронов, испущенных на первой и второй ступени, подобны. Под

подобием подразумевается одинаковый знак параметров угловой анизотропии и одинаковая энергетическая зависимость. Это подобие сохраняется при 2PDI полем как линейной, так и круговой поляризации, при любой степени когерентности излучения, как в дипольном приближении, так и с учетом первых поправок к нему, для любого терма конечного дважды заряженного иона  $A^{2+}$ .

4 Для процесса 2PDI возможна реализация полного эксперимента, то есть извлечение всех комплексных амплитуд процесса из измеряемых величин. А именно, измерение параметров угловой анизотропии  $\beta_{2,4}^{l,c}$  второго электрона в 2PDI полями линейной и круговой поляризации позволяет, в приближении независимых от терма состояний непрерывного спектра, извлечь все комплексные амплитуды ионизации второй ступени, и, в дополнение, определить модуль отношения амплитуд первой ступени. При дополнительном измерении какого либо из  $\beta_{2,4}^{l,c}$  параметра угловой анизотропии первого электрона, возможно извлечь и фазу амплитуды первой ступени.

5 Зная какую-либо дифференциальную характеристику (линейный или круговой дихроизм, параметр угловой анизотропии фотоэлектронов  $\beta_{2,4}$ ) процесса резонансной двухфотонной ионизации для изотопов с нулевым и отличным от нуля спином ядра, можно извлечь параметр сверхтонкой структуры промежуточного, резонансно возбуждаемого состояния, для подуровней, расстояние между которыми сопоставимо с их шириной, то есть когда уровни не могут быть разделены спектроскопически.

## Достоверность

Достоверность результатов, представленных в диссертации, подтверждается тщательным анализом используемых приближений, проведением тестовых расчетов для сравнения с ранее исследованными системами, и, наконец, сопоставлением с имеющимися экспериментальными данными. Многие из результатов носили предсказательный характер и были верифицированы последующими экспериментами.

# Апробация и экспериментальное подтверждение результатов, представленных в диссертации

Результаты, составившие основу диссертации, были представлены на российских и международных конференциях примерно в 50 докладах. Среди них приглашенные доклады на таких конференциях, как

International Conference on Many Particle Spectroscopy of Atoms, Molecules, Clusters and Surfaces (Шанхай, 2024).

52nd International Conference of European Group on Atomic System (виртуальный, Загреб, 2022);

20th International Symposium on Correlation, Polarization and Ionization in Atomic and Molecular Collisions (Метц, 2019);

The 5th International Symposium on Intense Short Wavelength Processes in Atoms and Molecules (Париж, 2019);

The International Conference on Many Particle Spectroscopy of Atoms, Molecules, Clusters and Surfaces (Будапешт, 2018);

The Third STEPS Symposium on Photon Science (Москва, 2018);

30th International Conference on Photonic Electronic and Atomic Collisions (Кернс, 2017);

International Conference on Many Particle Spectroscopy of Atoms, Molecules, Clusters and Surfaces (Берлин, 2012);

International Conference of Electronic and Atomic Collisions (Белфаст, 2011);

International Conference on Many Particle Spectroscopy of Atoms, Molecules, Clusters and Surfaces (Париж, 2008).

Исследования, результаты которых представлены в диссертации, проводились в тесном сотрудничестве с экспериментальными группами, работающими на ЛСЭ в Германии (FLASH и XFEL), Японии (SPring-8 и

SCSS), Италии (FERMI), а также синхротронном источнике SOLEIL (Франция) и имеют экспериментальное подтверждение. Частично результаты диссертации послужили основой реализованных заявок на время на пучке, частично расчеты были стимулированы результатами экспериментов.

Измерения угловых распределений фотоэлектронов при последовательной двойной двухфотонной ионизации инертных газов полем линейной поляризации в области предположительно бесструктурного непрерывного спектра проводились для неона, аргона и криптона ([23] и рис. 3.11 настоящей диссертации). Измерения были одним из первых экспериментов по фотоэлектронной спектроскопии, выполненных на FLASH. Энергия фотона была 38, 47.5, 52.3, 61.2, 89.9 и 91.1 эВ. Для неона согласие эксперимента и теории в пределах точности типичной для современных ЛСЭ. Для аргона и криптона при двойной ионизации в состоянии конечного иона  $np^{43}P$  наблюдается значительное расхождение при энергии, соответствующих куперовскому минимуму. Причины расхождения обсуждаются в параграфе 3.2: именно для  $np^{43}P$  терма конечного иона изменение схемы связи с  $LSJ$  (некогерентное заселение тонкой структуры промежуточного иона) на  $LS$  (когерентное заселение) превращает канал  $|\varepsilon_1s\varepsilon_2s, \rangle$  из разрешенного в запрещенный. Так что наблюдаемое отклонение указывает на значительно более короткий импульс (или, точнее, на потерю временной когерентности). Надо отметить, что эта особенность не наблюдалась в более поздних измерениях на FERMI, где временная когерентность намного выше ([A8] и рисунок 3.7 настоящей диссертации). В [A8] представлены первые, и пока единственные, результаты измерений недипольных параметров угловой анизотропии в последовательной кратной ионизации. Измерения выполнены для двойной ионизации атома аргона линейно поляризованным излучением (рис. 3.7 диссертации).

Позднее, угловые распределения фотоэлектронов при двойной двухфотонной ионизации неона излучением как линейной, так и круговой поляризации, были проведены на FERMI [A4] со значительно более когерентным импульсом и высоким разрешением, для бесструктурного непрерывного спектра (рис. 6.1 диссертации) и в области

автоионизационных состояний (рис. 4.2). Там же была показана принципиальная возможность реализации полного эксперимента при последовательной двойной двухфотонной ионизации.

В [A19] представлены результаты измерений и расчетов угловых распределений фотоэлектронов при последовательной тройной трехфотонной ионизации неона фотонами с энергией 90 эВ. Несмотря на большое количество перекрывающихся линий, спектры фотоэлектронов, измеренных под различными углами, оказались в разумном согласии (рис. 3.21, 3.22 диссертации).

Измерения функции угловой корреляции фотоэлектронов требуют очень много времени и ресурсов, и для последовательной двойной ионизации были проведены всего дважды [A25], [A9]. В первой работе изучались угловые корреляции фотоэлектронов при двойной двухфотонной ионизации неона полем линейной поляризации. Работа [A25] была первой, и в течение десяти лет, единственной работой, и статистика была недостаточной для детального сравнения, однако общая форма функции угловой корреляции не противоречит имеющимся расчетам (рис. 3.20 диссертации). В [A9] изучались угловые корреляции электронов при ионизации аргона в области энергии фотонов, соответствующей ридберговской автоионизационной серии иона аргона. Расчеты автора диссертации воспроизвели параметры угловой анизотропии измеренных на совпадения электронов, объяснив, в частности инверсию знака  $\beta_4$  вызванную АИС (параграф 4.2 диссертации).

Реализация механизма дважды резонансной трехфотонной ионизации была подтверждена измерениями спектров и угловых распределений фотоэлектронов, выполненных на SPring-8 для атома аргона при энергии около 22 эВ ([A24], [A21] и таблица 4.5 диссертации).

Исследование роли деполяризации в дважды резонансной ионизации ксенона было стимулировано первым в мире экспериментом по измерению угловых распределений, выполненного с разделением по изотопам [A17]. Измеренные и рассчитанные линейный и круговой дихроизм ([A17] и таблица 5.2) и параметры угловой анизотропии при ионизации полями линейной и круговой поляризации ([A12] и рис. 5.3) в хорошем согласии. Сравнение дифференциальных характеристик для различных изотопов позволило предложить и обосновать метод определения постоянной

сверхтонкой структуры для частично перекрывающихся подуровней, то есть когда состояния нельзя разрешить обычными спектроскопическими методами. Надо отметить, что позднее этот метод был применен другими авторами для исследования дважды резонансной ионизации криптона [22].

## Публикации

Основные результаты диссертации изложены в 35 печатных работах, в том числе 29 статьях в рецензируемых научных журналах, удовлетворяющих «Положению о присуждении учёных степеней в МГУ имени М.В. Ломоносова», 3 статьях в других рецензируемых журналах, 2 публикациях в сборнике трудов конференции и одной публикации в сборнике выдающихся публикаций синхротронного источника Elettra (Elettra Highlights).

## Личный вклад

В представленных в диссертации результатах личный вклад автора диссертации является определяющим. Автор лично выводила аналитические выражения для угловых распределений и функций угловой корреляции при последовательной кратной ионизации полями линейной и круговой поляризации, в том числе, при учете первых недипольных поправок, выполнила расчеты наблюдаемых при кратной ионизации неона, аргона и криптона.

Автором получены выражения описывающие прямую двухфотонную ионизацию атомов бихроматическим полем для различных экспериментально реализуемых комбинаций поляризаций (два поля круговой поляризации, два поля линейно поляризации, комбинация полей линейной и круговой поляризации).

Автором предложен и исследован механизм двойной дважды резонансной трехфотонной ионизации атомов и выполнены расчеты наблюдаемых характеристик при реализации такого механизма в атоме аргона.

Автору диссертации принадлежит идея извлечения параметров

сверхтонкого взаимодействия из измеренных угловых распределений фотоэлектронов при резонансной двухфотонной ионизации, и выполнены все расчеты данного процесса для экспериментально реализованной схемы в ксеноне.

Автору диссертации принадлежит формулировка постановки *полного эксперимента* для последовательной двойной ионизации, проведены соответствующие расчеты для атома неона и выполнено извлечение комплексных амплитуд из измеренных величин.

В работах [A5], [A6],[A12], [A13], [A14],[A16], [A23], [A33]. личный вклад составляет 0.8. В работах [A7],[A11], [A15], [A18], [A20], [A21],[A26], [A28], [A27] - 0.6. В работах [A2], [A1], [A3] личный вклад состоял в создании концепции и осуществлении работы аспирантами - 0.2.

В работах, совместных с экспериментальными группами, [A4], [A8],[A9], [A10],[A17],[A19], [A24] - 0.4, то есть 0.8 в теоретическую часть работы. Личный вклад в Nature physics [A4] явно обозначен в информации о публикации, как равный вкладу первого автора "These authors contributed equally: P. A. Carpeggiani, E. V. Gryzlova".

## **Структура, объём и краткое содержание диссертации**

Диссертация состоит из введения, описания современного состояния исследований по проблеме, пяти глав, заключения и библиографии. Общий объём работы составляет 187 страниц, включающих 54 рисунка, 9 таблиц и 1 приложение. Библиография включает 286 наименования на 28 страницах.

В главе 1 описывается современное состояние экспериментальных исследований по ионизации атомарных мишеней высокочастотным интенсивным излучением и приводятся используемые ранее методы и подходы.

В главе 2 подробно сформулированы основные положения применяемого метода, вводятся общие формулы для определения наблюдаемых величин. Определяются статистические тензора углового момента для фотонов, ионов и фотоэлектронов, и тензоров эффективности детектора.

В главе 3 рассматривает последовательная кратная ионизация инертных газов для бесструктурного континуума. Получены формулы угловых распределений и функции угловой корреляции для  $LS$ -схемы связи, то есть

пренебрегая полным моментом системы. Рассмотрены дальнейшие упрощения в модели Купера-Зара, то есть пренебрегая зависимостью волновых функций от терма системы. Сформулировано правило подобия угловых распределений фотоэлектронов испущенных на первой и второй ступени ионизации.

В главе 4 рассматривается последовательная кратная ионизация для структурированного континуума, то есть когда в области непрерывного спектра присутствуют автоионизационные резонансы. Рассмотрены частично-дырочные и дважды-возбужденные автоионизационные состояния при последовательной кратной ионизации атомов неона и аргона. Рассмотрен механизм резонансного возбуждения автоионизационных состояний атомов и ионов.

В главе 5 рассматривается деполяризация, вызванная сверхтонким расщеплением, то есть спином ядра. На примере атома ксенона показано, как зная какую-либо дифференциальную характеристику процесса резонансной ионизации для изотопов с нулевым и ненулевым спином ядра, можно извлечь периметры сверхтонкой структуры для промежуточного уровня.

В главе 6 на примере 2PDI атома неона показана реализации полного эксперимента, то есть извлечения всех комплексных амплитуд данного процесса при измерении параметров угловой анизотропии фотоэлектронов при ионизации полями линейной и круговой поляризации.

# 1 Современное состояние исследований по теме диссертации

## 1.1 Новые нелинейные процессы в полях высокой частоты

В настоящее время существует три типа лазеров в ультрафиолетовом, вакуумно-ультрафиолетовом и рентгеновском диапазонах: масштабные лазеры на свободных электронах [24–28], лазеры на генерации высоких гармоник [29], [30], и генерация в атомарной среде [31], [32], [33]. Также рассматриваются различные вариации вышеперечисленных установок, например, использование лазеров на свободных электронах для накачки с последующей генерацией [34].

Общие принципы и история развития лазеров на свободных электронах (ЛСЭ) представлены в [35]. Самым первым лазером стал FLASH [24], [36], [37], открытый для пользователей в середине 2005 года; с рабочей энергией 20-200 эВ. В 2007 заработал Spring-8 Compact SASE Source (SCSS) Test Accelerator, производящий более мягкое излучение в диапазоне 20-24 эВ [26]. В США Linac Coherent Light Source (LCLS), который в настоящее время дает энергию в рентгеновском диапазоне 800- 2000 эВ, на линии, предназначенной для атомных и молекулярных исследований, открылся для пользователей в 2009 [38]. Внедрение схемы посева позволило значительно увеличить степень временной когерентности [39]. Важно отметить, что временная структура импульса ЛСЭ до введения схемы посева оставалась неопределенной, в то время как в излучении обычного рубинового или неодимового лазера одновременно присутствует множество различных частот (мод) излучения, как правило с Гауссовским распределением [40].

Начиная с 2000 года, когда впервые наблюдалась генерация излучения на установке FLASH, в технике генерации излучения вакуумного ультрафиолетового (ВУФ) и рентгеновского диапазонов произошел значительный прогресс, приведший к зарождению многих направлений в исследованиях элементарных фотопроцессов: исследования по фотоэлектронной спектроскопии положительно заряженных ионов в газовой фазе, физика состояний с двумя глубокими вакансиями, нелинейные

фотопроецсы с участием небольшого числа фотонов, фемто- и атто-секундные атомно-молекулярные процессы, получение изображений одиночных молекул и ряд других [41], [42], [43], [44]. Вышеуказанные процессы происходят в разряженной газовой фазе, в то время как исследования плазмы, и твердого тела посвящены другим процессам.

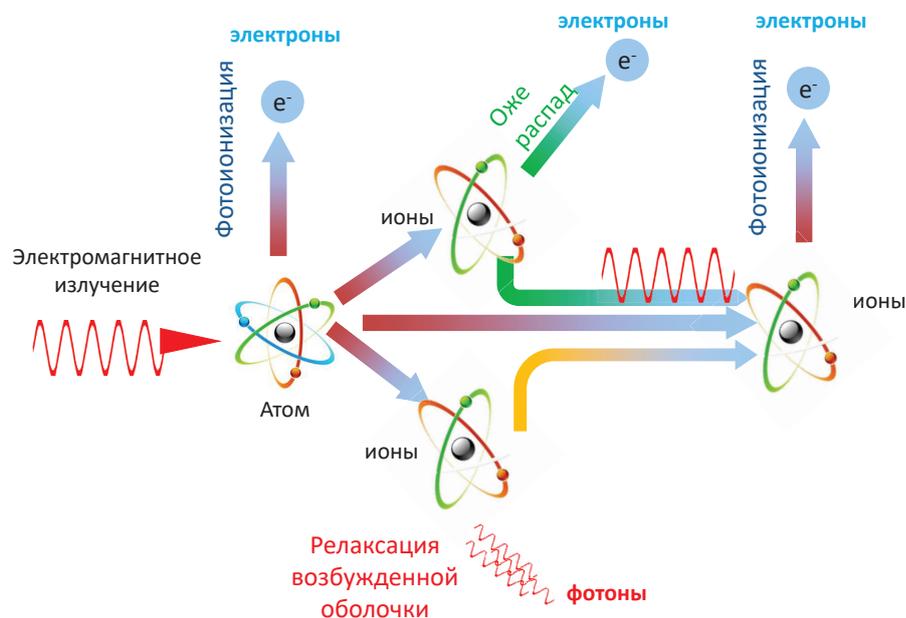


Рис. 1.1: Схема конкурирующих процессов запускаемых ионизацией атома: последовательная ионизация, флуоресценция, Оже-распад.

Первый акт ионизации атома служит триггером для последующих цепочек перемежающихся актов ионизации, Оже-распадов и флуоресценции (рис. 1.1). Самым простым и одним из первых, наблюдавшихся на ЛСЭ FLASH сразу после его ввода в эксплуатацию, процессом была последовательная кратная ионизация [45]. Она эффективно наблюдается при умеренных, порядка десятков электронвольт энергиях фотонов, когда энергия фотонов выше порога ионизации иона, но недостаточна для образования глубоких вакансий [46], [47], [48]. Образование ионов все возрастающей кратности останавливается, когда порог ионизации очередного иона превышает энергию фотонов.

Традиционная нелинейная оптика, как правило, имеет дело с валентными, то есть со слабо связанными, электронами. Сечение ионизации внешних оболочек быстро падает с ростом энергии фотона, но открываются каналы ионизации внутренних оболочек. Возникновение вакансии запускает

цепочку релаксационных процессов, Оже-распадов и радиационных каскадов. Цепочка из последовательных ионизации внутренней оболочки и ее заполнения приводит к образованию ионов высокой кратности, вплоть до  $\text{Xe}^{21+}$  [49] или даже полной обдирки  $\text{Ne}^{10+}$  [50]. При этом поведение атома (фотоэлектронный спектр) в поле длинных, по сравнению со временем Оже-распадов, импульсов значительно усложняется за счет многократных последовательных актов фотоионизации, распада и флуоресценции. При помощи лазеров на свободных электронах была изучена относительная динамика процессов, стимулированных атомной фотоионизацией: Оже-распад, встряска, флуоресценция и т.п. Помимо исследований на ЛСЭ за последний годы был достигнут значительный прогресс в технике генерации высоких гармоник и экспериментах в ВУФ диапазоне, поэтому процессы образования ионов низкой кратности можно наблюдать и с их использованием, например в гелии, [51; 52].

При анализе экспериментальных данных выяснилось, что существуют некоторые резонансные процессы в высоко-зарядных ионах, увеличивающие вероятность образования иона. Аномально высокое производство ионов высокой кратности по сравнению с другими инертными газами положило начало дискуссии о роли гигантского  $3d \rightarrow \varepsilon f$  резонанса [53], [54] в ионизации ионов. Этот резонанс является частной особенностью ВУФ спектра ксенона. На протяжении многих лет гигантский дипольный резонанс в ксеноне служил основным примером влияния электронных корреляций на ионизацию внутренних оболочек [55]. На последующих ступенях ионизации могут проявляться скрытые резонансы, то есть резонансы, которые существуют только в ионах. Фото-возбуждение этих резонансов создает вакансии во внутренних оболочках, в том числе при неожиданно низких (ниже, чем соответствующий порог) фотонных энергиях, открывая путь Оже-каскадам [56]. Поскольку спектральная ширина импульсов ЛСЭ довольно велика, роль промежуточных резонансов в ионах в ускорении образования последующих ионов, остается активно обсуждаемым вопросом [57].

Для исследования механизмов многофотонной ионизации, особенно резонансных эффектов, большую роль сыграл переход от последовательностей импульсов к одиночным, поскольку резонансные

эффекты часто замазываются при усреднении по многим импульсам [58], [59]. Используя FERMI - ЛСЭ со схемой посева, - удалось пронаблюдать спектры двухфотонного возбуждения дипольно-запрещенных дважды возбужденных резонансов в гелии [60]. Электронная спектроскопия успешно применялась для исследования запрещенных Оже-резонансов, а именно возбуждение  $3d \rightarrow 4d$  в атомарном Kr [61]. Для возбуждения этого состояния по энергии и для удовлетворения правилам отбора по четности требуется два фотона 46 эВ. Таким образом, появилась возможность изучения нового класса резонансов, недоступных в однофотонной ионизации, и их релаксационной динамики (например, [62]).

Высокая вероятность ионизации внутренних оболочек может привести к возникновению уникальных состояний с двумя вакансиями на внутренних оболочках. Возможность использования таких состояний в электронной спектроскопии для химического анализа была предсказана еще в середине 80х [63], однако для успешной реализации необходимо, чтобы скорость ионизации состояния с одной глубокой дыркой была выше, чем скорость ее распада. Спектроскопия состояний с двумя вакансиями для химического анализа обеспечивает чувствительный инструмент для изучения локального химического окружения атомов в молекулах [64], позволяя лучше, чем спектроскопия состояний с одной вакансией, различать подобные атомы (углерод, кислород и азот). В [64] провели исследование молекулы CO методами фотоэлектронной и Оже-спектроскопии. Потенциал, отвечающий за образование состояний с двухсторонними вакансиями в разных атомах молекулы, включает как структурную, так и химическую информацию. Последний эффект лежит в основе DCH спектроскопии. Резонансы в фотоионизации внутренних оболочек характеризуются чрезвычайно высоким сечением, позволяя проводить химическую (то есть атомную) селективность в фотоионизации молекул или кластеров.

Цепочки последовательных актов ионизации и Оже-распадов притягивают очень много внимания в связи с вопросами радиационной деградации при фемтосекундной кристаллографии рентгеновскими лазерами на свободных электронах [65; 66]. Исследования молекулярной структурной динамики, то есть реконструкции структуры по измеренным кадрам рассеяния рентгеновского излучения, зачастую осложняются

проблемой определения фазы. Для ее решения был предложен многообещающий подход, основанный на использовании тяжелых атомов в качестве опорных точек [67]. Эта группа методов требует детального описания поведения тяжелых атомов в интенсивном жестком излучении, то есть требуются расчеты сечений фотоионизации, Оже- и Костер-Кронинг распадов, скорости флуоресценции. При этом, приближения справедливые для легких атомов, перестают работать для тяжелых. Например, некоторые каналы распада отсутствуют в нерелятивистских моделях [68].

Изначально степень продольной (временной) когерентности ЛСЭ была невысока, препятствуя наблюдению нелинейных эффектов. Появление ЛСЭ со схемой посева, таких как FERMI, позволило обсуждать многие фундаментальные и прикладные вопросы традиционной нелинейной оптики: метрологию оптических частот, управление материей при помощи света, лазерное охлаждение и ловушки; квантовая интерференция, квантовая механика резонатора, квантовые неразрушающие измерения, сжатый свет, измерение квантового состояния, квантовая информация. Наблюдались такие явления, как сложение, вычитание и умножение частот [69], осцилляции Раби [70] и супер-флуоресценции [71]. Достигнутые длительности импульсов и временное разрешение детекторов сделали актуальным вопрос о том, на каком промежутке времени неполяризованное или частично поляризованное излучение может считаться поляризованным, то есть, что такое время поляризации [72].

Значительный прогресс произошел в измерительной аппаратуре: если первые наблюдения многократной последовательной ионизации атомов [49] проводились методом ионной спектроскопии, то сейчас используются более хитроумные методы, а именно, регистрация момента рассеянного иона (recoil-ion-momentum) [45], [A25] или электронная спектроскопия [61], [62]. Высокая интенсивность излучения, и высокая частота повторения импульсов, значительно расширяет возможности применения корреляционных методов.

Угловые распределения фотоэлектронов - результат когерентной суперпозиции нескольких расходящихся парциальных волн, описываемых различными угловыми моментами. Для полного описания фотоионизации необходимо восстановление всех амплитуд и фаз этих парциальных волн,

количество которых определяется теоретической моделью. Как правило, полная информация не может быть получена из измерения только угловых распределений, и требуются дополнительные измерения [73], [74]. Постановка *полного эксперимента* является серьезнейшим тестом теории и базисом для получения минимальной информации, на основании которой может быть получена любая наблюдаемая. Недавно, при активном участии диссертанта, был реализован полный эксперимент по фотоионизации иона неона [A4]. Полное определение распределения электронной плотности кратных ионов открывает новые перспективы в физике взаимодействия атомов с окружением, например, наблюдении переноса заряда при химических реакциях, с потенциальным применением в физике поверхностей [75].

Сочетания излучений ЛСЭ с оптическим или инфракрасным лазером открывает совершенно уникальные возможности, поскольку частота, поляризация, интенсивность и сдвиг оптического лазера может регулироваться методами традиционной оптики с высокой точностью [76]. Механизмы ионизации в комбинированном поле источников оптического и высокочастотного источников определяются в большей мере соотношением длительностей. поле меньшей частоты может описываться как в теории возмущений, так в методами сильного поля. В отсутствии резонансов, режимы условно можно разделить на режим генерации боковых частот и штрейкинг (*streaking*) режим, в первом случае оптический импульс короче коротковолнового, во втором - длиннее. При наличии резонансных возбуждений принято говорить о режиме *накачка-зондирование*.

Схемы типа накачка-зондирование составляют основу многофотонной спектроскопии и успешно применялись в практических целях: для разделения изотопов [77], [78], наблюдения одиночных атомов [79], генерации гармоник [80], определения степени пространственного и временного перекрывания импульсов [81].

Комбинация синхронизированных оптического лазера и XUV FEL импульсов применялась для исследования атомной ионизационной и релаксационной динамики в сильном одевающем поле [82], [76], [83], [84] и лазерно-выстроенных молекул [85]. Штрейкинг-спектроскопия основывается на изменении времени задержки между возбуждением некоторого

резонанса, вызванного импульсом ЛСЭ, и последующим применением короткого интенсивного оптического поля. Оптическое поле, включенное в течение ионизации или после релаксации резонанса, приводит к эмиссии электрона с энергией, определяемой состоянием системы в данный момент [86], как уже было показано для длинноволнового диапазона [87]. Штрейкинг-спектроскопия предлагает многообещающий подход к анализу динамики на суб-фемтосекундных интервалах, и, в перспективе, возможность модифицировать и управлять фотоионизацией и последующим Оже-распадом. Эксперименты типа накачка-зондирование позволили восстановить такие трудно определяемые характеристики процесса, как относительную фазу конкурирующих процессов [88] и эволюцию матрицы плотности валентного электрона [89] с атто-секундным временным разрешением. Обсуждается возможность наблюдения когерентной эволюции заселенностей, созданной накачивающим импульсом, и рассеяния на электронном волновом пакете рентгеновского излучения одиночного атома [90].

Расстояние между колебательными уровнями составляет мэВ, что означает что изменения молекулярной структуры происходит на масштабах фемтосекунды и может быть изучено спектроскопией типа накачка-зондирование с фемтосекундным разрешением [91]. Электронные явления в валентной связи примерно в 100-1000 раз скорее поэтому долго оставались неизученными. Ультракороткие импульсы рентгеновского и ВУФ излучения ЛСЭ используются как инструмент для изучения квантовой эволюции молекул, испытывающих некоторое внутреннее движение или перестройку химических связей. Эта область молекулярного квантового контроля традиционно использовала короткие оптические импульсы чтобы создавать электронные и вращательно-колебательные волновые пакеты, и, в конечном итоге, управлять и изучать изомеризацию, диссоциацию и квантовую когерентность. Когерентные импульсы рентгеновского излучения обеспечивают дополнительный инструментарий на масштабах длины характерных для разрешения дифракции или атомного поглощения, и с временным разрешением фемто или даже доли фемтосекунд [92]. Схема применялась для изучения ядерной динамики в связанных и диссоциирующих молекулах [93], [94]. Сильная сторона для

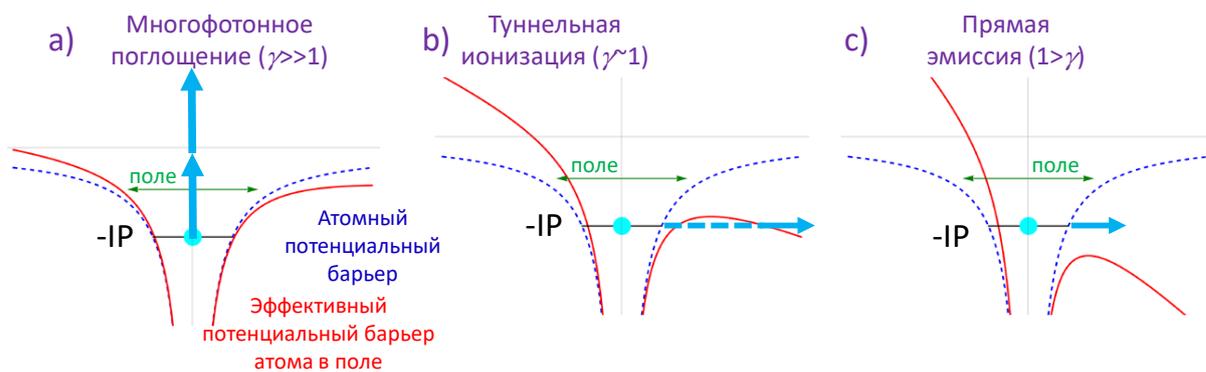


Рис. 1.2: Различные режимы электронной эмиссии в сильном поле. Синяя пунктирная линия обозначает потенциал свободного атома, красная сплошная - эффективный потенциал атома в поле. а) многофотонная ионизация, б) туннельная ионизация, с) прямая эмиссия

изучения в поле ЛСЭ по сравнению с оптическим или инфракрасным лазером - то, что в коротковолновом поле изучается скорее ядерная динамика *одеты* полем состояний, чем невозмущенная адиабатическая молекулярная потенциальная поверхность. В [85] отмечалось первое использование методов когерентного контроля для изучения молекулярной динамики на LCLS. Лазерное поле использовалось чтобы индуцировать выстроенность молекул  $N_2$  и рентгеновское излучение x-raus сканировало когерентную выстроенность.

Используя ЛСЭ уже были получены 3D изображения mimivirus (*Acanthamoeba polyphaga mimivirus*) [95]. и даже эволюция переноса заряда в вирусе *Blastochloris viridis photosynthetic reaction center* [96].

## 1.2 Теория нелинейных процессов

Основы теоретических методов описания взаимодействия атомов и молекул с излучением в нелинейном режиме были заложены в середине прошлого столетия, вскоре после изобретения лазеров. В настоящее время различные методы активно распространяются на область высокочастотного и интенсивного излучения, ультракоротких импульсов, и применяются к ранее не изученным состояниям, таким как ионы или глубокие дырки. При этом зачастую возникает вопрос о применимости методов.

Еще в 1951 [97] указывалось на возможность одновременного

поглощения нескольких фотонов атомом, а изобретение лазеров позволило подтвердить эту теорию экспериментально. Механизмы взаимодействия электромагнитного излучения с атомами, ионами и молекулами отличаются в зависимости от соотношения параметров излучения. Опираясь на работу Р. Оппенгеймера по пертурбативному туннелированию в присутствии постоянного электрического поля [98], вскоре после изобретения лазеров Л. В. Келдыш заложил основы теории (полуклассического) туннелирования электрона сквозь атомный или ионный потенциальный барьер [9] в присутствии переменного электромагнитного поля. Он же предложил критерий реализации того или иного режима, называемый сейчас *параметр Келдыша*  $\gamma = \sqrt{IP/2U_p} = \omega\sqrt{2IP}/E_0$  ( $U_p = I/\omega^2$ ). Здесь  $E_0$  это амплитуда поля  $E(t) = E_0 \cos(\omega t)$ . На рисунке (1.2) схематически представлены различные режимы электронной эмиссии в сильном поле. Если напряженность поля не слишком велика или его частота высока, параметр Келдыша  $\gamma \gg 1$  и ионизация происходит за счет поглощения нескольких фотонов (последний включает в себя режим многофотонной ионизации слабым полем, описываемый методами теории возмущений), возможно резонансно (рис. 1.2а); если частота невелика, или даже поле постоянно, а напряженность, напротив высока, то атомный потенциал существенно искажается, приводя к туннельной ионизации (рис. 1.2b) или даже к (временному) исчезновению дискретного состояния (рис. (1.2c)). В туннельном режиме практически отсутствует задержка, а вероятность туннелирования определяется мгновенной амплитудой поля, ионизация происходит в ту половину цикла, когда внешнее поле подавляет кулоновский барьер. При высокой частоте фотонов появляется зависимость от частоты, так как электрон не имеет времени проникнуть через барьер в течении одного цикла. Позднее теория была развита в ряде работ [99], [100], [101], [102], [103], в так называемую Келдыша-Файзала-Райса теорию ионизации сильным полем.

Обзоры многофотонных процессов и их описание методами решения нестационарного уравнения Шредингера были сделаны [104], [105]. В [104] представлен ряд результатов для модели одного активного электрона в кулоновском поле или в самосогласованном потенциале Хартри-Фока. С другой стороны, в [105] подчеркивается необходимость рассмотрения

деталей атомной структуры и вводятся метод набора дискретных базисных функций для расчета многофотонной ионизации  $1s$  состояний двухэлектронных атомов. вид углового распределения однофотонной ионизации эллиптически поляризованным полем [106].

В области вакуумного ультрафиолетового и рентгеновского излучения туннельный режим в строгом смысле этого слова перестает работать, поскольку энергии одного фотона уже достаточно для ионизации системы. Параметр Келдыша при этом может служить для разделения области применимости методов сильного поля и методов теории возмущения. В первом случае базисными состояниями являются состояния системы в поле, так называемые *одетые полем*, *Волковские* или *Флоке* состояния [107], [108],[109]; или полное решение нестационарного уравнения Шредингера [110; 111]. Во втором случае базисные состояния являются состояниями свободной системы а электромагнитное поле рассматривается как возмущение. Была развита теория неадиабатического туннелирования [103], применимая когда  $\gamma \gg 1$ , то есть в условиях, когда потенциальный барьер образуемый атомным потенциалом и ионизирующим полем меняется в процессе туннелирования. В режиме стабилизации вероятность атомной ионизации является убывающей функцией интенсивности или выходит на насыщение при вероятности меньше, чем единица. Обсуждаются два режима стабилизации: интерференционная стабилизация возбужденных ридберговских атомов [112] и адиабатическая (Kramers-Henneberger) стабилизация невозбужденных атомов или отрицательных ионов [113], [114].

Расчеты методами теории сильного поля, или методами решения нестационарного уравнения Шредингера не дают ясного понимания о роде различных каналов. Параллельно развитию теории ионизации в приближении сильного поля развивался и подход к описанию атомных фотопроцессов в режиме многофотонной ионизации. Общие принципы применения теории возмущений к описанию атомных процессов были заложены в [115]. В обзоре были последовательно рассмотрены два подхода: полностью квантовый, описывающий электромагнитное поле через операторы рождения и уничтожения и полуклассический, использующий представление поле в виде электромагнитной волны. В этом обзоре впервые описано формирование асимметричных профилей в сечениях

многофотонной ионизации. Используя довольно грубые приближения для матричных элементов и волновых функций, авторы рассчитали вероятности двухфотонной ионизации атомов инертных газов [116]. В это время был достигнут значительный прогресс в изучении взаимодействия лазеров с атомами, например, проводились первые измерения скорости многофотонной ионизации атомов инертных газов, которые оказались в хорошем согласии с предсказанной скоростью ионизации Хе [117]. Эти особенности были рассмотрены в [118]. В определенной мере можно утверждать, что приближение одного активного электрона остается достаточно точным по крайней мере до интенсивности  $10^{14}$  Вт/см<sup>2</sup> и  $\lambda = 1064$  нм [119], но остается крайне желательным иметь подход, который применим к многоэлектронным атомным состояниям, позволяя учитывать эффекты электронной структуры, электронные корреляции в одиночных и многократно возбужденных состояниях и учитывать зависимость от терма состояний континуума [120]. При определенных условиях резонансная ионизация может быть рассмотрена как ионизация возбужденного поляризованного состояния. Однако такой подход пренебрегает многими эффектами вызванными связью состояний, в том числе Штакровским сдвигом и уширением резонанса. Спектральная ширина излучения и другие стохастические свойства влияют в этом случае подчеркнутым образом [80].

Используемый в диссертации подход основан на применении теории возмущений в низшем неисчезающем порядке в соединении с матрицей плотности и статистических тензоров углового момента. Подразумевается, что ионизация и возбуждение атомов происходят в многофотонном режиме, однако с принципиальным отличием вызванным тем, что уже одного фотона может быть достаточно для ионизации атома, то есть ионизация может происходить последовательно.

Начальное состояние  $n$ -ой ступени может быть замкнутой или открытой оболочкой, основным или возбужденным; это позволяет изучать свойства, связанные с угловыми моментами каналов рассеяния, такие как частичные сечения или угловые распределения фотоэлектронов. Очень важно помнить, что коль скоро теория возмущения справедлива на первой ступени атомной ионизации, она тем более справедлива для всех последующих ступеней, поскольку электрон в ионе значительно больше

связан.

Электроны, испущенные на различных ступенях, как и конечный ион, оказываются связанными (*запутанными*) через поляризацию промежуточных ионов. Шредингер рассматривал такие корреляции как ключевую особенность квантовой механики и ввел понятие квантовой запутанности. Запутанность состояний фотоиона и фотоэлектрона обсуждалась в [121]. Матрица плотности конечного состояния позволяет анализировать зарядовую запутанность как функцию энергии, угла и поляризации падающего излучения. Детальное сравнение было выполнено для ионизации  $5s$  оболочки нейтрального стронция, приводящей к иону в  $5s^2S1/2$  состоянии.

В диссертации для анализа часто используется модель Купера-Заре [122], являющаяся развитием одноэлектронных моделей [123] для центральных потенциалов, отличных от водородоподобных. Модель подразумевает что радиальная часть матричных элементов перехода между двумя состояниями не зависит от термов состояний и может быть сведена к одноэлектронным матричным элементам. Хорошее описание этой модели, и расчеты параметров угловой анизотропии для фотоионизации атома кислорода, и сравнение между терм-зависящим подходом Хартри-Фока и терм-независящим Германа-Скилмана представлено в [124].

При взаимодействии атомной или молекулярной системы с ВУФ или рентгеновским излучением первым процессом, как правило, является фотоионизация, запускающая цепочки разнообразных конкурирующих процессов. Определить, какая цепочка доминирует, можно из решения системы уравнений эволюции состояний системы. Подход имеет долгую историю и был полезен в самых разных задачах [125], [126], [127], [128]. Если процесс радиационного распада протекает медленно, то он иногда просто не успевает произойти в течение времени взаимодействия, допуская возбуждение крайне необычных конфигураций. На примере ионизации атомарного иона было показано, что в широком диапазоне интенсивностей последовательная ионизация должна превалировать над прямой [53], этот результат зависит от плотности мишени, интенсивности излучения, длительности импульса. Эксперименту по многократной ионизации предшествовали теоретические расчеты [129].

На примере ионизации гелия и неона было изучено влияние стохастической природы электромагнитного поля, генерируемого ЛСЭ на динамику заселенности различных ионных состояний [130]. Априори нельзя утверждать, что скорости процессов определяются средней пиковой интенсивностью. Возможные цепочки процессов коррелированы и зависят от степени временной когерентности электромагнитного поля. Например, было показано, что вероятность образования состояний с двумя глубокими дырками чувствительна (фактор 2) к стохастической природе излучения. С другой стороны, последовательное образование дырки, Оже-распад и образование следующей дырки практически не зависит от того, рассматривается ли импульс как усредненный по множеству или ансамблю импульсов. Главным выводом данной работы явилось утверждение, что в первом приближении распределение по зарядовым состояниям можно определить используя простой усредненный импульс.

Далее приводится более подробный обзор литературы по некоторым аспектам физики взаимодействия атомов с электромагнитным полем, важным для данного диссертационного исследования.

### **1.3 Исследования поляризационных и корреляционных характеристик ионизации**

Одним из самых удобных способов анализа поляризационных характеристик продуктов реакции или влияния поляризации сканирующего излучения является группа методов, основанных на использовании поляризационной матрицы плотности или статистических тензоров. Эти методы позволяют получить любые векторные корреляционные характеристики [11]. Начало применению алгебры углового момента в атомной физике было положено в работах Фано и Рака [131] и особенно успешно использовался в работах по гамма-спектроскопии ядер [14].

Под поляризационными и корреляционными характеристиками ионизации подразумеваются угловые распределения фотоэлектронов, функции угловой корреляции электронов или электрона и иона, парциальные сечения ионизации, поляризация спина электрона, зависимости всех вышеперечисленных величин от поляризации излучения,

то есть различного рода *дихроизмы* и поляризации начальной мишени [11].

При однофотонной ионизации дифференциальные характеристики, как правило, тривиальны и связаны между собой, так как начальное состояние неполяризовано. В работе [132] были получены параметризация углового распределения фотоэлектронов, то есть представление в терминах коэффициентов при полиномах Лежандра, при однофотонной ионизации полями линейной и круговой поляризации, и в представлении одного активного электрона в центральном потенциале исследовалась зависимость от атомного номера и энергии фотона.

В многофотонных процессах исследование угловых распределений переходит на новый уровень сложности [133]. Уже самые первые эксперименты [134] показали, что существует нелинейная зависимость наблюдаемых двух и трехфотонных сечений от степени поляризации падающего излучения. Для определения углового распределения решающую роль играют: начальное состояние, порядок процесса, и возможность участия реальных промежуточных состояний. Порядок процесса определяет максимальный ранг полиномов Лежандра, наблюдаемый в форме угловых распределений. Можно сказать, что он определяет геометрию процесса. Участие промежуточных состояний в свою очередь определяет динамику процесса. Состояние системы с угловым моментом  $j \neq 0$  *поляризовано*, если состояния с различными значениями проекции момента на одно и тоже направление заселены неравномерно. В [135] было показано, что в резонансной многофотонной ионизации  $s$  состояния можно наблюдать поляризацию (ориентацию) начального атома. Если обычно ориентация проявляется для  $s$  оболочек как малый эффект  $\alpha^2$ , при многофотонной резонансной ионизации величина отклонения от промежуточного уровня  $E_j$  приближается к тонкому расщеплению этого уровня, и эффект может достигать таких же величин, как и при ионизации состояний с  $l \neq 0$ . Стимулированные первыми экспериментами по ионизации атомов [136], [137] показал, что дифференциальное сечение  $n$ -фотонной ионизации полем круговой поляризации может быть описано одним параметром. В [138] получили общее выражение для угловых распределений фотоэлектронов при ионизации поляризованной мишени. В [139] приведены исследования угловых распределений фотоэлектронов в

резонансной ионизации, учитывающие Штарковский сдвиг, эффекты насыщения и спектральную форму линии.

Начиная с 1980 классические фотопроцессы начали изучаться для поляризованных атомов. Поляризованные атомы могут быть получены оптической накачкой, столкновениями или другими методами [12]. Теория углового момента в многофотонной ионизации атомов активно развивалась [140], [135]. [140]. Изучены дифференциальные сечения и спиновая поляризация при  $n$ -фотонной ионизации, в том числе для поляризованного начального состояния. В [140] были получены выражения как для поляризации фотоэлектрона, так и остаточного иона в зависимости от поляризации атома мишени и излучения. Этот подход, иногда называемый подход *Якоба-Вика* (*Jacob-Wick helicity formalism* [141]) имеет следующие преимущества: (i) амплитуды переходов факторизуются, и выделяются две части геометрическая и динамическая, последняя инвариантна относительно вращений. (ii) Он отражает степень поляризации спина на направление испускания, которая служит осью квантования для спина.

В 1990х стало возможным изучение совпадений (*корреляций*) между испущенным электроном и ионом [142],[143], и, был показан большой потенциал изучения векторных корреляций для извлечения полной информации о процессе ионизации, то есть постановки *полного* эксперимента. Впервые вопрос был поставлен в 1960 [144; 145] для столкновений электронов и атомов. Позднее концепция полного эксперимента была расширена на атомную фотоионизацию [146–150], молекулярную фотоионизацию [151–153], Оже-распады [154–157] и десятилетиями играла важнейшую роль в физике элементарных частиц [158; 159].

До последнего момента все полные эксперименты по фотоионизации проводились с нейтральными атомами или молекулами. Однако в результате атомной ионизации получается поляризованный ион [140; 160; 161], что может использоваться для полного эксперимента с положительно заряженными ионами.

В диссертации вопрос об спиновой поляризации фотоэлектронов не поднимается, в частности потому, что современные экспериментальные возможности не позволяют определить степень спиновой поляризации для

рассматриваемых процессов.

## 1.4 Автоионизационные состояния

Как было упомянуто выше, с увеличением частоты поля, особую роль приобретают состояния непрерывного спектра. Однако спектр многоэлектронных систем содержит структурные особенности, в частности автоионизационные состояния. Среди атомных автоионизационных состояний можно выделить частично-дырочные или Оже (core-hole)[162], ридберговские и дважды-возбужденные. Если электрон почти отделился от атомного остова, и систему можно описывать как электрон в кулоновском поле, то есть энергия подчиняется формуле Ридберга, то такие состояния называются ридберговскими. Форма линии приблизительно одинакова для всех линий ридберговской серии, и ширина обратно пропорциональна кубу главного квантового числа. В молекулах наблюдают также колебательные автоионизационные состояния. Эта классификация весьма условна, и в природе реализуются самые разные производные от этих групп, например двойные возбуждения внутренних оболочек или тройные возбуждения. Вне зависимости от природы автоионизационных состояний их существование и распад определяются наличием межэлектронных корреляций. Передача большой энергии между электронами происходит медленно, ограничивая вероятность ионизации. Автоионизационные состояния лежащие ниже по энергии, как правило, сильно уже, так как для них открыто меньше порогов ионизации. Уже первые наблюдения спектров АИС в инертных газах показали существенно асимметричную форму линий [163] (*Beutler lines*).

Первая интерпретация эффекта автоионизации была дана для близко расположенных молекулярных термов [164], как вариация проявления эффекта *Ландау-Зинера*. Концепция отталкивания дискретных состояний оказывается применимой, если рассматривать сопряженный континуум как дискретное состояние с очень удаленными граничными условиями. Тогда можно говорить об отталкивании дискретного состояния и сопряженного континуума. В серии работ, рассматривающих АИС в формализме теории рассеяния, были определены времена жизни, форма линии, особое внимание уделялось дальнедействующим кулоновским потенциалам [165]. Исследуется сходимость к порогу и скачки на пороге.

В настоящее время наиболее общеупотребительным является описание резонансным профилей в терминах интерференции между прямой и резонансной с последующим распадом ионизационных амплитуд (рис. 1.3), предложенная Фано [166], и ее обобщение на системы с несколькими каналами распада [167]. Сечение фотопоглощения

$$\sigma(\varepsilon) = \sigma_0 \left[ 1 - \rho^2 + \rho^2 \frac{(q + \varepsilon)^2}{1 + \varepsilon^2} \right] \quad (1.1)$$

$\varepsilon = (E - E_r)/(\Gamma/2)$ , корреляционный параметр  $\rho^2$  и профильный индекс  $q$  содержат важную спектроскопическую информацию об интерференции дискретного состояния с сопряженными континуумами.  $\rho^2$  это коэффициент корреляции между автоионизацией и фотоионизацией. Величина  $|q| < 1$  означает, что прямой переход в дискретное состояние мал по сравнению с эффектом отталкивания дискретных состояний, и резонанс проявляется как окно прозрачности; при  $q \gg 1$  наблюдается резкий максимум, знак профильного индекса определяет положение окна прозрачности (рис. 1.3). Отношение каналов зависит (и определяет) от профильных параметров  $q$ ,  $\Gamma$ , и  $\rho$ . Эксперименты показали отличное от статистического отношение *парциальных сечений* для альтернативных фотоэлектронных групп, иными словами нарушение модели Купера-Заре. Такое драматическое поведение парциальных сечений служит индикатором сильного влияния электронных корреляций и спин-орбитального взаимодействия.

Развитие теории квантового дефекта на многоканальный случай [168], [169],[170], позволило частично учесть межэлектронные корреляции и некоторые аспекты связи угловых моментов, и описать автоионизационные состояния связанных с возбуждением внутренних  $ns$  оболочек в Ar, Kr, Xe.

Начиная с 1963 года, когда начались эксперименты по изучению автоионизационных состояний в фотопроцессах [171], было выполнено множество интересных экспериментов. Явление автоионизации проявляется в спектрах фотопоглощения [166; 171; 172], угловых распределениях [173],[174],[175],[176], [177] и поляризации спина [175; 178–180], [181],[182], [183], [184], [185] фотоэлектрона, поляризации остаточного иона и характеристиках вторичных процессов [186–188]. Изучалась выстроенность конечного иона после распада автоионизационного состояния [187], [186].

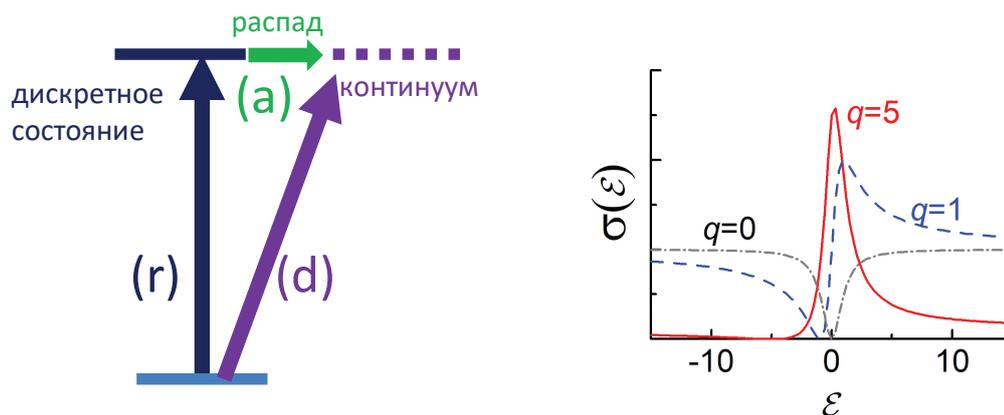


Рис. 1.3: Интерпретация автоионизации в терминах интерференции прямого (d) и резонансного (r) с последующим распадом (a) переходов (слева); профиль сечения фотопоглощения как функция расстройки резонанса для различных величин профильного индекса Фано  $q$ ,  $\rho = 0$  (справа).

Предсказанная Фано [189] поляризация спина фотоэлектронов испущенных при ионизации щелочных элементов полем круговой поляризации, была подтверждена в [183].

Как спиновая поляризация, так и угловые распределения фотоэлектронов могут значительно варьироваться на интервале энергии порядка ширины автоионизационного состояния. Переходы, соответствующие различным величинам угловых моментов, фотоэлектронов по-разному интерферируют в области резонанса с сопряженным каналом прямой нерезонансной ионизации. В отличие от интегрального сечения, величина  $\beta$  будет только приблизительно периодична вдоль Ридверговской серии. Это вызвано энергетической зависимостью фазового сдвига между различными каналами. Когда правила отбора позволяют только один канал фотоионизации, спиновая поляризация отсутствует, а параметр  $\beta$  не зависит от энергии и определяется только кинематикой перехода, но не его динамикой. Проявление резонансной структуры в угловых распределениях обсуждалось для ядерного фотоэффекта [190] и для фотоионизации молекулы водорода [191], Хе и Аг предсказаны [173]. В [173] развита довольно общая теория, описывающая вариацию параметров угловой анизотропии вдоль автоионизационного профиля, основанная на

разложении параметра угловой анизотропии  $\beta$  по амплитудам состояний с определенным угловым моментом. Было предсказано, что для любого АИС параметр асимметрии  $\beta_2$  меняется от +2 до -1. В работе [175] предложено удобное представление для амплитуд ионизации в области АИС при наличии нескольких каналов распада. [176] представлено теоретическое выражение для парциальных сечений и отношения каналов в окрестности резонанса. Параметры могут быть рассчитаны в терминах электростатического и спин-орбитального взаимодействия.

В [188] было показано, что в области изолированного автоионизационного состояния любая величина, являющаяся векторной корреляцией, может быть описана, двумя параметрами, аналогичными параметрам Фано (профильным индексом и сдвигом экстремума относительно положения резонанса). В некоторых частных случаях, профили параметров угловой анизотропии  $\beta$  и спиновой поляризации фотоэлектронов шире, чем профиль сечения фотоионизации [192], [180]. На сдвиг резонанса в параметрах угловой анизотропии  $\beta$  относительно резонанса в сечении указывалось в [193] и наблюдался в [194]. Частные случаи этой закономерности обсуждались в [195; 196] для углового распределения и спиновой поляризации фотоэлектронов и для углового распределения флуоресценции в диэлектронной рекомбинации. Изучение профилей в параметрах векторных корреляций дает метод независимого определения параметров резонанса. Метод особенно полезен для больших величин  $q$  когда прямое извлечение из спектра фотопоглощения затруднительно. Для сильных автоионизационных резонансов с асимметричными профилями сдвиг  $\Delta E$  может достичь электронвольт или даже привести к изменению порядка перекрывающихся резонансных структур по сравнению со спектрами поглощения. При этом корреляционные величины могут иметь визуально совершенно разные профили.

Необходимо отметить прогресс, сделанный в последнее время в технике измерений: благодаря развитию синхротронных источников, стали доступны измерения автоионизационных серий в инертных газах с разрешающей силой до  $10^6$  [197]. Детекторы *Velocity-map imaging* [198] значительно упростили измерение угловых распределений, а такие методы,

как COLTRIMS [199], позволяют измерять фрагменты на совпадение. Далее, использование комбинации оптического лазера и синхротрона позволило наблюдать АИС, возбуждение которых невозможно из основного состояния атома [200], [A17].

При том, что АИС нейтральных атомов исследовались методами фотоэлектронной спектроскопии с 1963 года, почти ничего неизвестно про их проявления в угловых распределениях фотоэлектронов при ионизации положительно заряженных ионов. Можно упомянуть только несколько совместных экспериментальных и теоретических исследований, выполненных при участии автора диссертации: в области серии АИС  $3p^3 3d^2$  в  $Ar^+$  [A24], полный эксперимент в области  $2s2p^5(^3P)3p$  резонанса  $Ne^+$  [A4], в области ридберговских АИС типа  $3p^4 1D nl$  в  $Ar^+$  [A9].

## 1.5 Недипольные явления

В диссертации изучаются недипольные эффекты в угловых распределениях и корреляционных функциях фотоэлектронов, то есть рассматривается роль других, помимо первого, слагаемых в мультипольном разложении векторного потенциала  $\mathbf{A} = \varepsilon e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ . Электрическое дипольное приближение хорошо выполняется в инфракрасном и оптическом диапазонах, поскольку для них длина волны излучения намного больше размера электронной орбитали, а скорость фотоэлектрона меньше скорости света, что позволяет пренебрегать релятивистскими эффектами. В дипольном приближении нет зависимости от пространственной координаты атома или от направления распространения излучения. В расчетах оператор взаимодействия раскладывается в ряд произведения векторных сферических гармоник и сферических функций Бесселя (*мультипольное разложение*). В электрическом дипольном приближении от ряда остается единственный член с  $L = 1$  умноженный на сферическую функцию. Пренебрежение запаздыванием означает, что вместо сферической функции Бесселя нулевого ранга  $j_0(kr)$  остается единица, и ноль вместо всех остальных  $j_z(kr)$ . Пренебрежение запаздыванием в электрическом дипольном приближении эквивалентно замене  $\exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})$  на единицу. Таким образом, в общем случае, пренебрежение эффектами запаздывания не эквивалентно дипольному приближению. Обе аппроксимации нарушаются с ростом

энергии фотонов. Подробно соотношение релятивистских эффектов, эффектов запаздывания и эффектов высших мультиполей излучения в однофотонной ионизации было рассмотрено в [201]. Нарушение дипольного приближения может произойти не только при малой длине волны, но и в случае больших атомов - ридберговские состояния атомов (большие значения квантовых чисел  $n, l$ ) [202].

Высшие члены мультипольного разложения проявляются в угловых распределениях сильнее, чем в интегральных сечениях, так как в первом случае они учитываются как интерференция  $E_1$  и  $E_2$  амплитуд, а во втором - как  $E_2$  и  $E_2$ . То есть вклад квадрупольных переходов в интегральное сечение является следующим порядком малости.

Уже в 1920-1930 было предсказано, что при ионизации жестким рентгеновским излучением (выше 5 КэВ) угловые распределения будут отличаться от полученных в дипольном приближении [162], [203–206]. Первые изучения отклонения от электрического дипольного приближения для фотонов с энергией меньше 5 кэВ относятся к 1960-1970 годам [207–209]. В этих работах изучалось отклонение от дипольного приближения, вызванное эффектами запаздывания (retardation). В течении последующих 30 лет было сделано множество теоретических и экспериментальных работ, например обзор [210]. Наблюдение изменения формы угловых распределений при однофотонной ионизации синхротроном неоднократно наблюдалось [211], [212]. В некоторых случаях имеет место заметная компенсация релятивистских и недипольных эффектов [213].

В работе [214] используя нерелятивистский подход и приближение невзаимодействующих частиц получены первые поправки к дипольному угловому распределению за счет эффектов высших мультиполей и эффектов увлечения. Было получено выражение для эффектов запаздывания. Угловое распределение в самом общем виде зависит от двух скалярных произведений  $(\mathbf{p} \cdot \mathbf{k})$  и  $(\mathbf{p} \cdot \mathbf{e})$ . Общий релятивистский формализм, учитывающий поляризацию фотонов и электронов, включая полное мультипольное разложение был дан в [215], [216]. Первые поправки порядка  $v/c$ , в то время как первые релятивистские поправки порядка  $(v/c)^2$ , так что они ожидаются малыми при невысоких энергиях. Предел релятивистского случая не дает тех же результатов, что и изначально

нерелятивистский подход, так как спин не исчезает при  $c \rightarrow \infty$ . В одночастичном пределе, в матричном элементе присутствует член порядка  $k$ , связывающий спин электрона с магнитной компонентой поля (Pauli-Schrodinger).

Общий вид угловых распределений в недипольном приближении [217], [218], [219]. В [219] предложен метод описания первых по  $\alpha$  поправок к дипольному угловому распределению фотоэлектронов, и показано, что они описываются двумя дополнительными параметрами  $W(\theta, \varphi) = W_0(1 + \beta P_2(\cos \theta) + (\delta + \gamma_2 \cos \theta) \cos \theta)$ . Та же параметризация получается в нерелятивистских расчетах для  $s$  и  $p$  оболочек [220], [214] и в релятивистских [221]. Резонансное усиление  $E1-E2$  влияет на явление электрического тока, возникающего в газовой фазе при атомной фотоионизации [217]. Связь электрона с излучением пропорциональна квадрату ускорения электрона, поэтому она выше для электронов расположенных ближе к ядру -  $s$ -электронов.

Недавно было проведено систематическое исследование интегральных сечений фотоионизации  $K$ - и  $L$ -оболочек  $H$ ,  $He$ ,  $Be$ ,  $Ne$ ,  $Ar$  и  $Kr$  жестким рентгеновском излучением, используя релятивистский гамильтониан Паули-Фока [222]. Численные расчеты показали, что в этом энергетическом диапазоне доминирующими являются электрические квадрупольные переходы. Особенный интерес эта проблема приобрела с развитием лазеров на свободных электронах, так как они впервые позволили наблюдать недипольные явления в нелинейных процессах.

Как правило, недипольные эффекты при низких энергиях фотонов, невелики и их наблюдение требует высокой точности детекторов. В работе [223] впервые была продемонстрирована возможность экспериментального обнаружения  $E1 - E2$  интерференции с точностью полпроцента при чрезвычайно низких энергиях фотонов ( $<15$  эВ). Наличие каких-либо структур, дипольных или квадрупольных резонансов или куперовского минимума дипольной амплитуды может усилить недипольные эффекты. В [224] усиление недипольных эффектов в низкоэнергетической области продемонстрировано на примере ионизации  $2p$  оболочки неона фотонами с энергией 51 эВ, и  $3p$  оболочки аргона с энергией 33 эВ. Расчеты выполнены методом случайных фаз. Развитие метода случайных фаз с обменом

(RPAE) для обработки  $E1 - E2$  интерференции позволили учесть эффекты корреляций, включая смешивание каналов для квадрупольных переходов [225]. Значительное усиление интерференции  $E1 - E2$  амплитуд в области квадрупольных резонансов [226] является общей особенностью атомов, ионов, молекул, кластеров и твердых тел. Подобные явления типичны для тяжелых атомов с квадрупольными резонансами  $4s \leftarrow 4d$  в криптоне, или среди переходных металлов и редкоземельных элементов, где внешние  $nd$  и  $nf$  орбитали коллапсируют. Значительные квадрупольные эффекты при ионизации Хе фотонами низкой энергии (24 эВ) в области куперовского минимума дипольной амплитуды ионизации  $5s$  оболочки отмечались [227].

Возможности наблюдения недипольных нелинейных явлений в области непрерывного спектра стимулировали новые теоретические исследования. В последнее время изучается влияние недипольных поправок на процесс надпороговой ионизации [228], [229]. Было показано, что недипольные эффекты значительно меняют фотоэлектронные спектры при надпороговой ионизации [230] уже при интенсивности  $5 \cdot 10^{16}$  Вт/см<sup>2</sup>. Два типа поправок играют значительную роль: магнитно-индуцированный дрейф фотоэлектрона и релятивистское изменение его массы. В спектре генерации высоких гармоник нечетные и четные гармоники присутствуют одновременно [231]. На второй ступени процесса генерации гармоник, когда электрон находится в состоянии континуума и еще не испытал рекомбинацию, если лазерное поле было достаточно интенсивным то электрон осциллирует по большой области пространства, что приводит к возникновению недипольных эффектов [232], [233], [234] (чаще обсуждают магнитную дипольную составляющую).

## 1.6 Эффекты сверхтонкого расщепления

Несмотря на то что сверхтонкое расщепление очень мало и может рассматриваться в теории возмущений как небольшая поправка к энергии уровней, понимание его критически важно для понимания физики взаимодействия между атомными и ядерными степенями свободы и для многих приложений. Переход между основным состоянием и подуровнем сверхтонкой структуры атома водорода происходящий на длине волны 21 см используется для получения изображений галактик [235–237] и

служит метрикой для определения расстояний. Сверхтонкая структура играла решающую роль в определений условий накачки начиная от первых мазеров [238] и до рентгеновских лазеров [239]. Сверхтонкая структура меняет поляризацию спектральных линий используемых в диагностике плазмы [240]; может превратить запрещенный переход в разрешенный [241; 242], или изменить тип перехода [243], что сопровождается изменением времени жизни возбужденных состояний [244; 245]. В создании атомных часов также используются переходы между подуровнями сверхтонкой структуры с момента их создания [246] и до наших дней [247–249].

Исследования квантовых биений были стимулированы развитием фотоэлектронной спектроскопии с разрешением по углу и времени после измерения угловых распределений в двухфотонной резонансной ионизации. В серии статей Berry с соавторами был предложен общий подход для описания квантовых биений в терминах статистических тензоров, и применен к литию и щелочно-земельным элементам [250; 251]. Методы применения стали настолько многочисленны и разнообразны что образовали отдельную область исследований *спектроскопия квантовых биений* [252; 253]. Были проведены эксперименты по фотоионизации с разделением сверхтонкой структуры ридберговских автоионизационных состояния криптона и ксенона [254; 255], потребовавшие уникального разрешения по энергии. Наличие сверхтонкой структуры принципиально меняет динамику фотоионизации атомов (ионов) с ядром с ненулевым спином, открывая и запрещая каналы реакции, влияя на многие наблюдаемые величины и значительно затрудняя интерпретацию экспериментальных данных.

## 2 Формулировка основных положений теоретического метода

В данной главе используются материалы, опубликованные в статьях [A1], [A11], [A13], [A14], [A18], [A19], [A20], [A21]

Как уже говорилось, что главное отличие фотопроцессов под действием высокочастотного поля, состоит в том, что принципиально важную роль начинают играть переходы в области непрерывного спектра атома. Для описания различных дифференциальных характеристик фотопроцессов в диссертации используется метод статистических тензоров углового момента, давно и успешно применяемый в различных задачах атомной и ядерной физики. Наблюдаемые квантовомеханические величины представляются в виде аналитического выражения через приведенные матричные элементы неприводимых тензорных операторов. Одним из важных достоинств подхода является его гибкость, позволяющая выполнять расчеты амплитуд независимо, стационарными или зависящими от времени методами, с необходимой степенью детализации спектроскопических особенностей конкретной мишени.

Если состояние системы *смешанное*, то есть определяется элементами матрицы плотности на базисе состояний  $|\xi_0 J_0 M_0\rangle$ , где  $J_0$  полный угловой момент,  $M_0$  его проекция и  $\xi_0$  включает в себя все остальные квантовые числа, необходимые для описания состояния (как правило это энергия, орбитальный момент  $L_0$  и спин  $S_0$ ), тогда статистический тензор системы:

$$\begin{aligned} \rho_{k_0 q_0}(\xi_0 J_0; \xi'_0 J'_0) &= \sum_{M_0 M'_0} (-1)^{J'_0 - M'_0} (J_0 M_0, J'_0 M'_0 | k_0 q_0) \langle \xi_0 J_0 M_0 | \rho | \xi'_0 J'_0 M'_0 \rangle \\ &= \sum_{M_0 M'_0} (-1)^{J'_0 - M'_0} (J_0 M_0, J'_0 M'_0 | k_0 q_0) |\rho_{J_0 M_0, J'_0 M'_0}\rangle. \end{aligned} \quad (2.1)$$

Электромагнитное поле частоты  $\omega$  распространяющиеся в направлении волнового вектора  $\mathbf{k}_\gamma \equiv \{\theta_\gamma, \phi_\gamma\}$  и являющиеся когерентной суперпозицией состояний с определенной спиральностью  $\lambda = \pm 1$  рассматривается в виде разложения в ряд по неприводимым тензорным операторам ранга L [14; 15]

$$|\mathbf{k}_\gamma \lambda\rangle = \sum_{pLM} \langle pLM | \mathbf{k}_\gamma \lambda \rangle |pLM\rangle, \quad (2.2)$$

где коэффициенты разложения определяются  $D$ -функциями Вигнера

$$\langle pLM | \mathbf{k}_\gamma \lambda \rangle = \sqrt{(2L+1)/8\pi} \lambda^p D_{M\lambda}^L(\phi_\gamma, \theta_\gamma, 0), \quad (2.3)$$

параметр  $p$  определяет тип компоненты, электрический  $p = 0$  или магнитный  $p = 1$ . Соответствующие первым членам ряда операторы электрического дипольного и электрического квадрупольного операторам в нерелятивистском длинноволновом приближении

$$\hat{T}_\lambda^{E1} = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \sum_n r_n Y_{1\lambda}(\theta_n, \phi_n), \quad (2.4)$$

$$\hat{T}_\lambda^{E2} = \frac{i\omega}{2\sqrt{3}c} \sqrt{\frac{4\pi}{5}} \sum_n r_n^2 Y_{2\lambda}(\theta_n, \phi_n), \quad (2.5)$$

здесь  $r_n, \theta_n$  и  $\phi_n$  - координаты атомного электрона; суммирование проводится по всем электронам атома. здесь  $\alpha$  постоянная тонкой структуры.

Представим возмущение системы электромагнитным полем я в виде разложения по неприводимым тензорным операторам  $\hat{U} = \sum_{L\lambda} T_\lambda^L$  (обозначают мультипольность фотона). Под действием возмущения матрица плотности эволюционирует по закону  $U\hat{\rho}U^*$  и на базисе конечных состояний  $|\xi JM\rangle$  может быть представлена в виде

$$\rho_{JM, J'M'} = \langle \xi JM | \hat{U} | \xi_0 J_0 M_0 \rangle \rho_{J_0 M_0, J'_0 M'_0} \langle \xi' J' M' | \hat{U} | \xi'_0 J'_0 M'_0 \rangle^*. \quad (2.6)$$

Соответствующие компоненты статистических тензоров углового момента

$$\begin{aligned} \rho_{kq}(\xi J; \xi' J') &= \frac{\pi\omega}{c} \sum_{k_0 q_0 K_\gamma q_\gamma} \hat{k}_0 \hat{k}_\gamma(k_0 q_0, k_\gamma q_\gamma | kq) \left\{ \begin{matrix} J_0 & L & J \\ J'_0 & L' & J' \\ k_0 & k_L & k \end{matrix} \right\} \rho_{k_0 q_0}(J_0, J'_0) \\ &\times \rho_{k_\gamma q_\gamma}(L, L', {}^{(0)}) \langle \xi J || \hat{T}^L || \xi_0 J_0 \rangle \langle \xi' J' || \hat{T}^{L'} || \xi'_0 J'_0 \rangle^*. \end{aligned} \quad (2.7)$$

здесь введены стандартные обозначения  $nj$  символов.  $c^{-1} = 1/137$  - постоянная тонкой структуры. Нормировочный коэффициент выбран таким образом чтобы для неполяризованного начального состояния тензор нулевого ранга давал сечение фотоионизации (фотовозбуждения).

Размерность выражения (2.7) зависит от природы конечного состояния, для возбуждения дискретного она  $[c^{-1}]$ , то есть вероятность в единицу времени, а для ионизации -  $[cm^2c^{-1}]$ . Статистические тензора фотонов произвольной мультипольности и общее аналитическое выражение помещены в приложение. В дальнейшем будет использоваться сокращенное обозначение приведенных мультипольных амплитуд  $T_{J_1, J_2}^L \equiv \langle \xi_2 J_2 || \hat{T}^L || \xi_1 J_1 \rangle$  связанных с полными амплитудами через теорему Вигнера-Эккарта

$$\langle \xi_2 J_2 M_2 | \hat{T}_M^L | \xi_1 J_1 M_1 \rangle = (J_1 M_1, LM | J_2 M_2) \hat{J}_2^{-1} \langle \xi_2 J_2 || \hat{T}^L || \xi_1 J_1 \rangle. \quad (2.8)$$

В теории возмущений статистический тензор любого состояния получается последовательным применением соответствующее число раз формулы (2.7).

При фотоионизации оператор эволюции атома в электромагнитном поле  $\hat{U}$  переводит состояние  $|\xi_0 J_0 M_0\rangle$  в некоторое состояние непрерывного спектра  $|\xi_f J_f M_f \vec{k} m_s\rangle$ , где  $J_f, M_f$  полный момент образовавшегося иона и его проекция на ось квантования;  $\xi_f$  включает все остальные квантовые число нужные для описания конкретной системы, а  $\mathbf{k}$  и  $m_s$  волновой вектор и проекция спина фотоэлектрона. Чтобы представить амплитуды перехода в состояния непрерывного спектра в виде суммы приведенных матричных элементов неприводимых тензорных операторов необходимо разложить волновую функцию фотоэлектрона, вылетевшего в направлении  $\mathbf{k}$  [140; 256], с согласованием фаз, соответствующим расходящейся волне [257] в ряд по орбитальному моменту (сферическим гармоникам):

$$|\mathbf{k} m_s\rangle = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \sum_{\ell, j, m_l, m_s} (\ell m_l, 1/2 m_s | j m_j) Y_{\ell m}^*(\mathbf{k}/k) | \ell m_l m_s : j m_j \rangle. \quad (2.9)$$

В представлении статистических тензоров углового момента, наблюдаемые величины, такие как угловые распределения фотоэлектронов и функция их угловой корреляции, угловые распределения ионов, спиновая поляризация фотоэлектронов и ионов получают сверткой (2.7) с соответствующим тензором эффективности детектора. Как правило, в современных экспериментах на ЛСЭ измеряют только первые две величины. Тензор эффективности детектора фотоэлектронов, вылетевших в

некотором направлении  $(\vartheta, \varphi)$  [258]:

$$\varepsilon_{kq}(j, j') = (-1)^{J_f+J+k-1/2} \hat{l}' \hat{j}' \hat{J} \hat{J}' (l_0, l'_0 | k_0) \times \left\{ \begin{matrix} k & J & J' \\ J_f & L' & L \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} j & l & 1/2 \\ l' & j' & k \end{matrix} \right\} \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} Y_{kq}(\vartheta, \varphi). \quad (2.10)$$

$l, j$  - орбитальный и полный момент фотоэлектрона,  $J_f$  - момент иона. В диссертации рассматриваются только процессы, когда эмиссия нескольких электронов происходит последовательно, поэтому фотоэлектроны испущенные на различных ступенях обладают различной энергией и их корреляционная функция определяется как прямое тензорное произведение выражения (2.10) примененного для каждого из фотоэлектронов. Как правило в диссертации обсуждаются параметры фотоэлектрона при ионизации в фиксированное конечное состояние так называемые 'constant ionic state' (CIS) спектры. Это подразумевает, что разрешение по энергии позволяет отделить одно состояние иона от другого.

В теории, когда состояние изолировано, а эволюцией возмущения можно пренебречь, например, импульс уже закончился или предполагается слабый импульс бесконечной продолжительности, статистический тензор состояния (поляризация состояния) остается постоянным. На практике, при высокой плотности или температуре газовой мишени, в результате столкновений заселенности состояний с различными значениями магнитного квантового числа  $M$  со временем сравниваются а статистические тензора высоких рангов  $\rho_{kq} \rightarrow 0$  ( $k \geq 0$ ) (поляризация уменьшается). Последний эффект может быть устранен соответствующей постановкой эксперимента. Однако, может ли состояние рассматриваться как изолированное, существенно зависит от экспериментальных условий: очевидным критерием является сравнение разности энергий уровней с суммой их ширин и ширины импульса; помимо этого, имеет значение насколько быстро произойдет следующий акт взаимодействия. Если атом обладает ненулевым ядерным спином то вследствие сверхтонкого расщепления возбуждение одиночного уровня становится затруднительным. Так как роль эволюции поляризации зависит от задачи, то эти эффекты будут рассмотрены в соответствующих главах применительно к конкретным задачам.

Приведенные выражения носят общий характер и могут описать

широкий класс явлений, далее будут конкретизированы для описания: двойной двухфотонной ионизации (2PDI) глава 2.1, в том числе при учете структурных особенностей непрерывного спектра глава 4; тройной трехфотонной ионизации (3PTI) раздел 3.5, двойной трехфотонной ионизации (3PDI) раздел 4.4, также при учете резонансов в континууме, и дважды резонансной двухфотонной ионизации глава 5.

## 2.1 Последовательная кратная ионизация атомов инертных газов

В этой главе рассматривается двойная двухфотонная ионизация (2PDI) атомов инертных газов. Автором были последовательно рассмотрены угловые распределения и функции угловой корреляции в дипольном приближении при ионизации полем линейной поляризации [A28], [A25], [A31], [A32], [A23], [A20] угловые распределения при ионизации линейным полем при учете первых недипольных поправок [A18], [A16],[A8], и угловые распределения при ионизации полем круговой поляризации [A14], [A14], [A11]. Здесь будет представлен обобщенный формализм, пригодный для всех вышеупомянутых случаев. Результаты получены для атомов с нулевым спином ядра.

На первой ступени фотон  $\omega_1$  ионизирует атом, в результате чего возникает однократно заряженный ион  $A^+(\xi_i J_i)$  и фотоэлектрон  $e_1$

$$\omega_1 + A(^{2S_0+1}L_0 J_0) \rightarrow A^+(\xi_i J_i) + e_1(\ell_1 j_1); \quad (2.11)$$

На второй ступени другой фотон  $\omega_2$  из того же импульса ионизирует однократно заряженный ион, образуя дважды заряженный конечный ион  $A^{++}(\xi_f J_f)$  и второй фотоэлектрон  $e_2$ ,

$$\omega_2 + A^+(\xi_i J_i) \rightarrow A^{++}(\xi_f J_f) + e_2(\ell_2 j_2). \quad (2.12)$$

Исходная система характеризуется спином, орбитальным и полным моментами  $(S_0, L_0, J_0)$ , а на каждом этапе последовательной ионизации спином, орбитальным и полным моментами ионного остова  $(S_{i,f}, L_{i,f}, J_{i,f})$ , орбитальным и полным моментами фотоэлектрона  $(\ell_{1,2}, j_{1,2})$  и полными

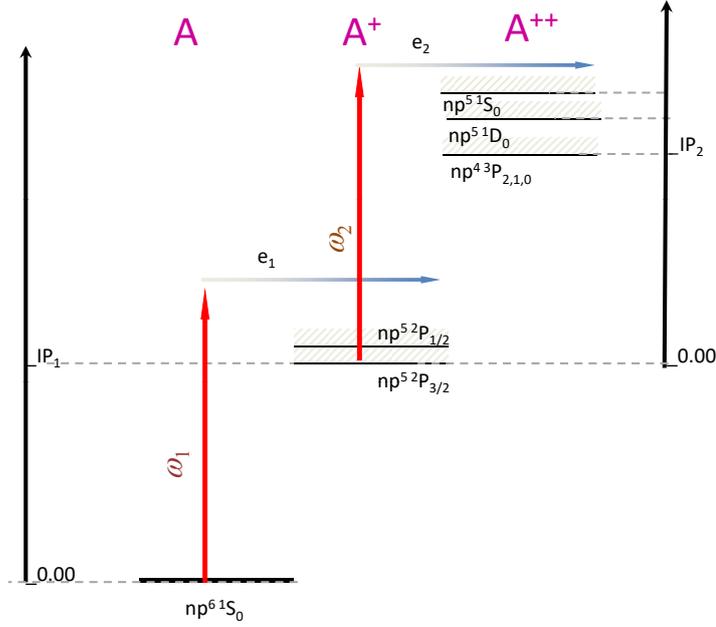


Рис. 2.1: Последовательная двойная двухфотонная ионизация инертных газов без учета структурных особенностей непрерывного спектра

спином, орбитальным и полным моментами  $(S_{1,2}, L_{1,2}, J_{1,2})$  системы.

Статистический тензор промежуточного состояния  $J_1$  в соответствии с (2.7) состоит из статистического тензора промежуточного иона  $J_i$  и первого фотоэлектрона  $j_i$ :

$$\begin{aligned}
\rho_{k_i q_i}(J_i, J'_i; \vartheta_1, \varphi_1) &= \frac{\pi \omega_1}{c \hat{J}_0^2} \sum_{L^{(1)}, L', (1)} \hat{k}_i \hat{k}_1 (k_i q_i, k_1 q_1 | k_{\gamma_1} q_{\gamma_1}) \rho_{k_{\gamma_1} q_{\gamma_1}}(L^{(1)}, L', (1)) \\
&\times (-1)^{J_0 + k_{\gamma_1} + J_1 + L', (1)} \begin{Bmatrix} L^{(1)} & J_1 & J_0 \\ J'_1 & L', (1) & k_{\gamma_1} \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} J_i & j_1 & J_1 \\ J_i & j'_1 & J'_1 \\ k_i & k_1 & k_{\gamma_1} \end{Bmatrix} \\
&\times T_{J_0, J_1}^{L^{(1)}} T_{J_0, J'_1}^{L', (2)*} \varepsilon_{k_1 q_1}^*(j_1, j'_1), \quad (2.13)
\end{aligned}$$

где амплитуда фотоионизации атома  $T_{J_0, J_i l_1 j_1 J_1} = \langle \xi_i J_i l_1 j_1 J_1 || T^{L^{(1)}} || \xi_0 J_0 \rangle$  фотоном известной мультипольности  $L^{(1)}$ , под  $\xi_{0,1,2}$  понимаются все остальные квантовые числа, необходимые для определения состояния системы. Если промежуточное состояние меняется со временем (происходит деполяризация) то статистический тензор (2.13) заменяется на произведение  $\rho_{k_i q_i}(J_i, J'_i; \vartheta_1, \varphi_1) \cdot h_{k_i q_i}(J_i, J_i; t)$ , где  $h_{k_i q_i}(J_i, J_i; t)$  называют

фактором деполяризации.

Интегрирование (2.13) по углам испускания фотоэлектрона или, что тоже самое, замена тензора эффективности фотоэлектрона  $\hat{j}_1 \delta_{j_1 j'_1}$  позволяет определить выстроенность и/или ориентацию иона  $A^+$ .

$$\begin{aligned} \rho_{k_1 q_1}(J_i, J'_i) &= \frac{\pi \omega_1}{c \hat{J}_0^2} \delta_{k_1, k_{\gamma_1}} \delta_{q_1, q_{\gamma_1}} \rho_{k_{\gamma_1} q_{\gamma_1}}(\mathbf{L}^{(1)}, \mathbf{L}'^{(1)}) (-1)^{J_0 + k_{\gamma_1}} \\ &\times \sum_{\mathbf{L}^{(1)}, \mathbf{L}'^{(1)}} (-1)^{J_1 + \mathbf{L}^{(1)}} \left\{ \begin{array}{ccc} \mathbf{L}^{(1)} & J_1 & J_0 \\ J'_1 & \mathbf{L}'^{(1)} & k_{\gamma_1} \end{array} \right\} \times T_{J_0, J_1}^{\mathbf{L}^{(1)}} T_{J_0, J'_1}^{\mathbf{L}'^{(1)*}}. \end{aligned} \quad (2.14)$$

Поляризация промежуточного иона зависит от поляризации падающего излучения и, в зависимости от условий эксперимента, может измениться к моменту поглощения второго фотона за счет  $h_{k_i q_i}(J_i, J'_i; t)$ . Способ оценки фактора деполяризации был предложен [250] и приведен в следующей части (2.2). На данный момент существенным является, что при ионизации инертных газов этот фактор представляет собой матрицу  $2 \times 2$ , и при полностью некогерентном заселении подуровней тонкой структуры - это диагональная единичная матрица;

$$h = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (2.15)$$

а при полностью когерентном - матрица, все элементы которой - '1':

$$h = \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}. \quad (2.16)$$

Статистический тензор системы после поглощения второго фотона в соответствии с (2.7):

$$\begin{aligned} \rho_{k_2 q_2}(\xi_2 J_2, \xi'_2 J'_2) &= \frac{\pi \omega_2}{c} \sum_{\substack{k_i q_i k_{\gamma_2} q_{\gamma_2} \\ J_i, J'_i \mathbf{L}^{(2)}, \mathbf{L}'^{(2)}}} \hat{k}_i \hat{k}_{\gamma_2}(k_i q_i, k_{\gamma_2} q_{\gamma_2} | k_2 q_2) \rho_{k_i q_i}(J_i, J'_i; \vartheta_1, \varphi_1) \\ &\times \left\{ \begin{array}{ccc} J_i & \mathbf{L}^{(2)} & J_2 \\ J'_i & \mathbf{L}'^{(2)} & J'_2 \\ k_i & k_{\gamma_2} & k_f \end{array} \right\} \rho_{k_{\gamma_2} q_{\gamma_2}}(\mathbf{L}^{(2)}, \mathbf{L}'^{(2)}) T_{J_1, J_2}^{\mathbf{L}^{(2)}} T_{J_1, J'_2}^{\mathbf{L}'^{(2)*}}, \end{aligned} \quad (2.17)$$

амплитуда фотоионизации иона  $T_{J_i, J_f l_2 j_2 J_2} = \langle \xi_f J_f l_2 j_2 J_2 || T || \xi_i J_i \rangle$  фотоном мультипольности  $L^{(2)}$ . Функция угловой корреляции между первым и вторым фотоэлектроном получается сверткой (2.17) с тензорами эффективности детектора для второго фотоэлектрона (2.10), в то время как тензор эффективности детектора первого уже включен в (2.13) иона

$$\begin{aligned}
W(J_f; \vartheta_1, \varphi_1, \vartheta_2, \varphi_2) &= \frac{\pi \omega_2}{c} \sum_{\substack{k_i q_i k_{\gamma_2} q_{\gamma_2} \\ J_i J_i'}} \hat{k}_i \hat{k}_{\gamma_2} (k_i q_i, k_{\gamma_2} q_{\gamma_2} | k_2 q_2) \rho_{k_i q_i} (J_i, J_i; \vartheta_1, \varphi_1) \\
&\times \sum_{J_2 J_2' L^{(2)} L', (2)} \left\{ \begin{matrix} J_i & L^{(2)} & J_2 \\ J_i' & L', (2) & J_2' \\ k_i & k_{\gamma_2} & k_2 \end{matrix} \right\} \rho_{k_{\gamma_2} q_{\gamma_2}} (L^{(2)}, L', (2)) \\
&\times T_{J_i, J_2}^{L_2} T_{J_i, J_2}^{L_2'} \varepsilon_{k_2 q_2}^* (j_2, j_2') \quad (2.18)
\end{aligned}$$

В выражениях (2.17), (2.13), (2.18) удобно выделить часть, связанную с расчетом матричных элементов в виде динамических параметров первой

$$\begin{aligned}
B_1^{(L^{(1)}, L', (1))} [k_i, k_1, k_{\gamma_1}] &= \frac{1}{\hat{J}_0} \sum_{\ell_1 \ell_1' j_1 j_1' J_1 J_1'} (-1)^{J_0 + k_{\gamma_1} + J_1 + L^{(1)} + j_1' + 1/2} \hat{\ell}_1 \hat{\ell}_1' \hat{j}_1 \hat{j}_1' \hat{J}_1 \hat{J}_1' \\
&\times (\ell_1 0, \ell_1' 0 | k_1 0) \left\{ \begin{matrix} j_1 & j_1' & k \\ \ell_1 & \ell_1' & 1/2 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} L^{(1)} & J_1 & J_0 \\ J_1' & L', (1) & k_{\gamma_1} \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} J_i & j_1 & J_1 \\ J_i & j_1' & J_1' \\ k_i & k_1 & k_{\gamma_1} \end{matrix} \right\} \\
&\times T_{J_0, J_1}^{L^{(1)}} T_{J_0, J_1'}^{L', (1)*}, \quad (2.19)
\end{aligned}$$

и второй ступени

$$\begin{aligned}
B_2^{(L^{(2)}, L', (2))} [k_i, k_{\gamma_2}, k_2] &= \sum_{\ell_2 \ell_2' j_2 j_2' J_2 J_2'} (-1)^{J_2 + k_2 + J_f - 1/2} \hat{\ell}_2 \hat{\ell}_2' \hat{j}_2 \hat{j}_2' \hat{J}_2 \hat{J}_2' (\ell_2 0, \ell_2' 0 | k_2 0) \\
&\times \left\{ \begin{matrix} j_1 & j_1' & k \\ \ell_1 & \ell_1' & 1/2 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} J_f & J_2 & j_2 \\ k_2 & j_2' & J_2' \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} J_1 & L^{(2)} & J_2 \\ J_1' & L', (2) & J_2' \\ k_{\gamma_1} & k_{\gamma_2} & k_f \end{matrix} \right\} T_{J_1, J_2}^{L^{(2)}} T_{J_1, J_2'}^{L', (2)*}. \quad (2.20)
\end{aligned}$$

Динамические параметры удовлетворяют следующему перестановочному свойству  $B^{(L^{(0)}, L', (0))} [k_1, k, k_2] = (-1)^{J_i - J_i' + k_1 + k_2 + k} B^{(L', (0), L^{(0)})*} [k_1, k, k_2]$ .

Для анализа функции угловой корреляции фотоэлектронов полезно

представить выражение (2.18) связав угловые моменты первого и второго фотоэлектронов и фотонов соответственно:

$$\begin{aligned}
W(\vartheta_1, \varphi_1; \vartheta_2, \varphi_2) &= \left( \frac{\pi}{c\hat{J}_0} \right)^2 \omega_1 \omega_2 \sum_{\substack{K k_1 k_2 \\ k_i k_{\gamma_1} k_{\gamma_2}}} (k_{\gamma_1} q_{\gamma_1}, k_{\gamma_2} q_{\gamma_2} | KQ) \left\{ \begin{array}{ccc} k_{\gamma_1} & k_{\gamma_2} & K \\ k_2 & k_1 & k_i \end{array} \right\} \\
&\times \sum_{\substack{\mathbf{L}^{(1)} \mathbf{L}'^{(1)} \\ \mathbf{L}^{(2)} \mathbf{L}'^{(2)}}} Z(k_1, k_2, k_{\gamma_1}, k_{\gamma_2}, k_i) \rho_{k_{\gamma_1} q_{\gamma_1}}(\mathbf{L}^{(1)}, \mathbf{L}'^{(1)}) \rho_{k_{\gamma_2} q_{\gamma_2}}(\mathbf{L}^{(2)}, \mathbf{L}'^{(2)}) \\
&\times (4\pi)^{-1} \{Y_{k_1}(\vartheta_1, \varphi_1) \otimes Y_{k_2}(\vartheta_2, \varphi_2)\}_{KQ}, \tag{2.21}
\end{aligned}$$

где

$$\begin{aligned}
Z(k_1, k_2, k_{\gamma_1}, k_{\gamma_2}, k_i) &= \sum_{J_i J'_i} (-1)^{k_{\gamma_1} + k_{\gamma_2} + K} \hat{k}_{\gamma_1} \hat{k}_{\gamma_2} \\
&\times B_1^{(\mathbf{L}^{(1)} \mathbf{L}'^{(1)})} [k_i, k_1, k_{\gamma_1}] B_2^{(\mathbf{L}^{(2)} \mathbf{L}'^{(2)})} [k_i, k_{\gamma_2}, k_2]. \tag{2.22}
\end{aligned}$$

и введено определение биполярной сферической гармоники [13]:

$$\begin{aligned}
&\{Y_{k_1}(\vartheta_1, \varphi_1) \otimes Y_{k_2}(\vartheta_2, \varphi_2)\}_{KM} = \\
&= \sum_{m_1, m_2} (k_1 m_1, k_2 m_2 | KM) Y_{k_1 m_1}(\vartheta_1, \varphi_1) Y_{k_2 m_2}(\vartheta_2, \varphi_2) \tag{2.23}
\end{aligned}$$

Интегрирование (2.18) или (2.21) по углам испускания одного из фотоэлектронов дает выражение для углового распределения другого. В дипольном приближении угловое распределение как первого, так и второго электронов обладают осью симметрии и перпендикулярной ей плоскостью. Для переходов в состояния непрерывного спектра самыми значимыми амплитудами являются электрические дипольные (2.4), затем электрические квадрупольные (2.5), а магнитные дипольные незначительны. При учете первых недипольных поправок Для 2PDI излучением линейной поляризации аксиальная симметрия нарушается, а угловое распределение фотоэлектронов в системе  $\mathbf{E} \parallel z$  имеет вид:

$$\begin{aligned}
\frac{d\sigma_i}{d\Omega_i} &= \frac{\sigma_i}{4\pi} \left( 1 + \sum_{n=2,4} \beta_n^{(i)} P_n(\cos \vartheta_i) + \right. \\
&\quad \left. + (\delta^{(i)} + \gamma_2^{(i)} \cos \vartheta_i^2 + \gamma_4^{(i)} \cos \vartheta_1^4) \cos \vartheta_i \cos \varphi_i \right). \tag{2.24}
\end{aligned}$$

Для 2PDI излучением круговой поляризации система сохраняет аксиальную симметрию относительно направления распространения поля, угловое распределение каждого фотоэлектрона в системе  $\vec{k} \parallel z$  описывается выражением:

$$\frac{d\sigma_i}{d\Omega_i} = \frac{\sigma_i}{4\pi} \left( 1 + \sum_{n=1,5} \beta_n^{(i)} P_n(\cos \vartheta_i) \right). \quad (2.25)$$

$\sigma_i$  - интегральное сечение двухфотонной двойной ионизации.

Теория предсказывает, что угловое распределение фотоэлектронов первой ступени описывается более сложным выражением, чем при однократной ионизации неполяризованного атома. Это происходит потому, что в выражениях (2.24), (2.25) подразумевается, что состояние конечного иона известно, то есть первый фотоэлектрон детектируется на совпадение с конечным ионом или вторым фотоэлектроном. При суммировании угловых распределений первого электрона по всем возможным термам конечного иона эта зависимость нивелируется.

## 2.2 Фактор деполяризации $h(J, J')$ .

В предыдущем параграфе для описания возможной эволюции поляризации (2.13) был введен фактор деполяризации  $h(J_i, J'_i)$ . Для каждого ранга  $k$  этот фактор представляет собой матрицу размерностью, соответствующей числу разных  $J_i$ ; для ионизации инертных газов - это матрицы  $2 \times 2$ . Возникновение и способы описания этого фактора, вместе с исследованием его влияния на угловое распределение фотоэлектронов при двухфотонной ионизации лазерным полем подробно исследовалось раньше для щелочных атомов [250; 251; 259]. Если несколько состояний было возбуждено когерентно в  $t_1$  - момент поглощения первого фотона, то статистический тензор такого состояния эволюционирует по закону [12]:

$$\rho_{kq}\{J, J'; t\} = \rho_{kq}\{J, J'; t_1\} \exp[(i\omega_{JJ'} - \Gamma_{JJ'})(t - t_1)], \quad (2.26)$$

где  $\omega_{JJ'} = E_J - E_{J'}$  - расщепление по энергии и  $\Gamma_{JJ'} = (\Gamma_J + \Gamma_{J'})/2$ ,  $\Gamma_J$  - ширина соответствующего уровня. Эволюция продолжается пока система не поглотит второй фотон в момент  $t_2$ . Временной интервал между первым и

вторым поглощением неконтролируем, поэтому выражение (2.26) надо усреднить по моментам  $t_1, t_2$ . Пусть поле описывается функцией  $I(t)$ , тогда

$$h(J, J') = N \int_{-\infty}^{+\infty} dt_1 I(t_1) \int_{t_1}^{\infty} dt_2 \exp[(i\omega_{JJ'} - \Gamma_{JJ'})(t_2 - t_1)] I(t_2). \quad (2.27)$$

Выберем нормировку  $N$  так, что для коротких импульсов  $h(J, J') = 1$ .

Для 2PDI промежуточное состояние представляет собой два подуровня тонкой структуры, а эволюция (2.26) описывает процессию углового момента благодаря спин-орбитальному взаимодействию. Прецессия начинается в момент поглощения первого фотона ( $t_1$ ) и останавливается в момент ( $t_2$ ), когда второй фотон из того же импульса поглощается. В результате происходит деполяризация. Прецессия понижает вклад недиагональных членов с  $J \neq J'$  в ориентацию и выстроенность промежуточных состояний. Если импульс намного короче, чем величина обратная к энергетическому расщеплению  $\omega_{JJ'}$ , тогда прецессия несущественна, эволюцией в (2.26) можно пренебречь и  $h(J, J') = 1$ . В другом предельном случае, когда импульс очень длинный, интегрирование в (2.27) происходит по большому числу осцилляций и деполяризационный фактор сводится к [260; 261]

$$h(J, J') = N \frac{i\omega_{JJ'} + \Gamma_{JJ'}}{\omega_{JJ'}^2 + \Gamma_{JJ'}^2}. \quad (2.28)$$

Если ширина промежуточного состояния мала  $\Gamma_{JJ'} \ll \omega_{JJ'}$ , то недиагональные члены исчезают, и влияние оказывают только члены с  $J = J'$ . Это соответствует некогерентному заселению промежуточных состояний. Напротив, если спин-орбитальное расщепление пренебрежимо мало ( $\Gamma_{JJ'} \gg \omega_{JJ'}$ ), то есть промежуточные уровни перекрываются, можно аналитически просуммировать (2.28) по  $J$  и  $J'$  и перейти к чистой  $LS$ -схеме связи [260].

В экспериментах с инертными газами на ЛСЭ длительность импульса может быть в несколько раз больше, чем величина обратная расщеплению уровней. Последняя увеличивается с ростом атомного номера от 0.097 эВ в  $\text{Ne}^+$  до 1.31 эВ в  $\text{Xe}^+$  ([262]). Если длительность импульса порядка 10 фс и сравнима с периодом прецессии, то необходимо рассчитывать  $h(J, J')$  по

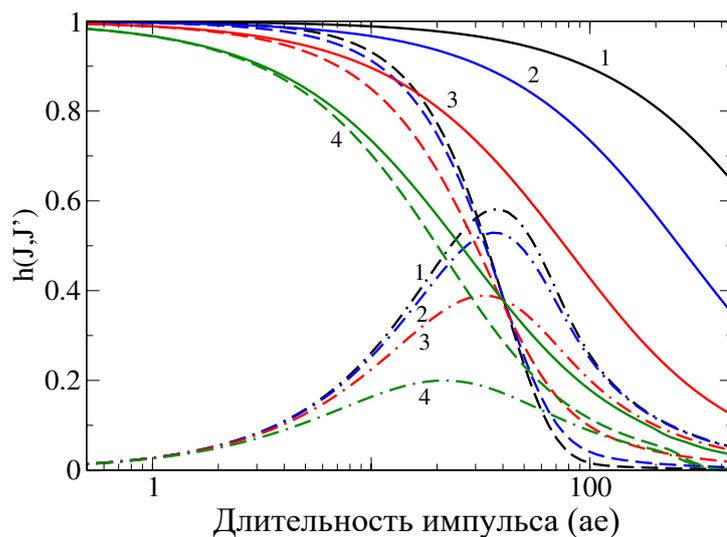


Рис. 2.2: Моделирование безразмерного деполяризационного фактора  $h(J, J')$  как функции длительности импульса для двух когерентно возбужденных уровней расщепленных на  $\omega_{J,J'} = 0.025$  ае. Сплошные линии - диагональные члены  $J = J'$ , пунктирные - действительная часть, штрих-пунктирные - мнимая часть недиагональных членов. Группы линий соответствуют различным ширинам: 1(черная)  $\Gamma = 0.001$  ае; 2(синяя)  $\Gamma = 0.003$  ае; 3(красная)  $\Gamma = 0.01$  ае; 4(зеленая)  $\Gamma = 0.03$  ае.;

(2.27), для чего необходимо знать функцию  $I(t)$ . Изменение интенсивности  $I(t)$  для современных ЛСЭ плохо определено. Однако, можно сделать оценку, используя какую-либо адекватную простую функцию.

На рис. 2.2 представлены расчеты элементов фактора деполяризации  $h(J, J')$  для двух уровней расщепленных на 0.025 ае (0.67 эВ), что соответствует расщеплению в ионе криптона  $\text{Kr}^+$ , возбуждаемом импульсом Гауссовской формы. Для коротких импульсов  $\tau \ll 10$  ае (240 ас), фактор деполяризации близок к единице. Для протяженных импульсов с  $\tau > 100$  ае (2.4 фс), если уровни не перекрываются  $\Gamma \ll \omega_{J,J'}$  (см. линии 1 и 2), недиагональные члены намного меньше чем диагональные, то есть нет интерференции между состояниями. Для больших ширин (линии 3 и 4) когда уровни перекрываются при любой длине импульса, диагональные и недиагональные члены сравнимы и интерференция важна. Мнимая часть  $h(J, J')$  существенна когда  $\tau \sim 1/\omega_{J,J'}$ . Вклад мнимой части важен для экспериментов на совпадения, и исчезает для несопадательных экспериментов благодаря симметрии относительно перестановки  $J \leftrightarrow J'$ . Резюмируя, можно сказать, что интерференция когерентно возбужденного

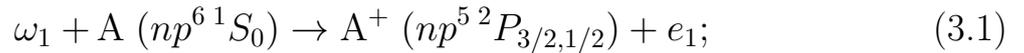
промежуточного уровня важна либо когда уровни перекрываются, или когда ширина импульса больше, чем расщепление уровней.

### 3 Последовательная кратная ионизация в области гладкого непрерывного спектра

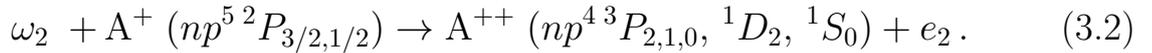
В данной главе используются материалы, опубликованные в статьях [A4], [A8], [A10], [A11], [A13], [A14], [A15], [A16], [A18], [A19],[A20],[A21],[A23], [A25], [A26], [A28], [A27],[A33]

#### 3.1 Расчеты параметров угловой анизотропии для 2PDI атомов инертных газов

В двойной двухфотонной ионизации (2PDI) валентных оболочек инертных газов (см. рис. 2.1) каналы процесса (2.11-2.12) определяются следующим образом: на первой ступени фотон ионизирует атом, в результате чего возникает однократно заряженный ион  $A^+(\xi_i J_i)$  и фотоэлектрон  $e_1$



на второй ступени другой фотон из того же импульса ионизирует ион, образуя конечный ион  $A^{++}(\xi_f J_f)$  и второй фотоэлектрон  $e_2$ ,



Для расчетов поляризации промежуточного иона (2.14), параметров угловой анизотропии фотоэлектронов, выраженных через динамические параметры (2.19,2.20), и функции угловой корреляции фотоэлектронов (2.18) необходимо рассчитать дипольные и квадрупольные амплитуды ионизации первой и второй ступени. Волновые функции основного состояния атома и промежуточного иона рассчитаны по методу Хартри-Фока со смешиванием конфигураций вида  $np^6 + np^4(n+1)s^2 + np^4(n+1)p^2$  для атома  $np^6 {}^1S$ , и вида  $np^5 + np^3(n+1)s^2 + np^4(n+1)p + np^3(n+1)p^2$  для иона  $np^5 {}^2P$ . Волновые функции непрерывного спектра рассчитывались в приближении замороженного остова при учете одной конфигурации конечного иона.

Поляризация иона  $np^5 {}^2P_{3/2}$ , точнее *выстроенность*  $A_2$  и *ориентация*  $A_1$ ,

получается из (2.14) подстановкой статистических тензоров фотона:

$$A_2^{lin}[3/2] = \frac{\rho_{20}^{lin}(3/2, 3/2)}{\rho_{00}(3/2, 3/2)} = -\frac{|T_{0,3/2s:1}^1|^2 + \frac{1}{10}|T_{0,3/2d:1}^1|^2}{|T_{0,3/2s:1}^1|^2 + |T_{0,3/2d:1}^1|^2}, \quad (3.3)$$

$$A_2^{circ}[3/2] = \frac{\rho_{20}^{circ}(3/2, 3/2)}{\rho_{00}(3/2, 3/2)} = \frac{1}{2} \frac{|T_{0,3/2s:1}^1|^2 + \frac{1}{10}|T_{0,3/2d:1}^1|^2}{|T_{0,3/2s:1}^1|^2 + |T_{0,3/2d:1}^1|^2}, \quad (3.4)$$

$$A_1^{circ}[3/2] = \mp \frac{\rho_{10}^{circ}(3/2, 3/2)}{\rho_{00}(3/2, 3/2)} = \frac{\sqrt{5}}{2\sqrt{3}} \frac{|T_{0,3/2s:1}^1|^2 - \frac{1}{2}|T_{0,3/2d:1}^1|^2}{|T_{0,3/2s:1}^1|^2 + |T_{0,3/2d:1}^1|^2}, \quad (3.5)$$

здесь сумма по  $L^{(1)}$  ограничена электрическими дипольными амплитудами, так как для поляризации первый порядок недипольных поправок исчезает. Знак в (3.5) соответствует правой и левой поляризации фотона. Для иона с полным моментом  $J_i = 1/2$  существует только параметр ориентации, причем  $A_1^{circ}[1/2] = 2/\sqrt{5}A_1^{circ}[3/2]$ . Очевидно, что максимальная величина ориентации и выстроенности достигается когда амплитуда ионизации в  $d$ -волну проходит через ноль.

Выстроенность и ориентация состояния имеет простую интерпретацию в величинах заселенностей состояний с различными значениями проекций  $N_M$ , например для промежуточного иона  $\text{Ne}^+(2p^5 2P_{3/2})$ :

$$\mathcal{A}_{10} = \frac{N_{3/2} - N_{1/2} - N_{-1/2} + N_{-3/2}}{N}, \quad (3.6)$$

$$\mathcal{A}_{20} = \frac{3N_{3/2} + N_{1/2} - N_{-1/2} - 3N_{-3/2}}{\sqrt{5}N}. \quad (3.7)$$

$N = N_{-3/2} + N_{-1/2} + N_{1/2} + N_{3/2}$  полное число ионов в  $P_{3/2}$ -состоянии.

На рисунке (3.1) представлены результаты расчетов параметров поляризации однократного иона при ионизации полями линейной и круговой поляризации. Расчеты в хорошем согласии с ранними расчетами [263]. Для атомов с куперовским минимумом в амплитуде ионизации в  $d$ -волну, то есть для аргона и криптона, выстроенность достигает  $-1$  в соответствующей области энергии; в областях где непрерывный спектр не имеет структурных особенностей поляризации ионов  $\text{Ne}$ ,  $\text{Ar}$ ,  $\text{Kr}$  слабо отличаются. Для проверки аккуратности выбранных волновых функций были рассчитаны параметры угловой анизотропии ионизации атома неона (рис. 3.2) и аргона (рис. 3.3) с учетом первых недипольных поправок.

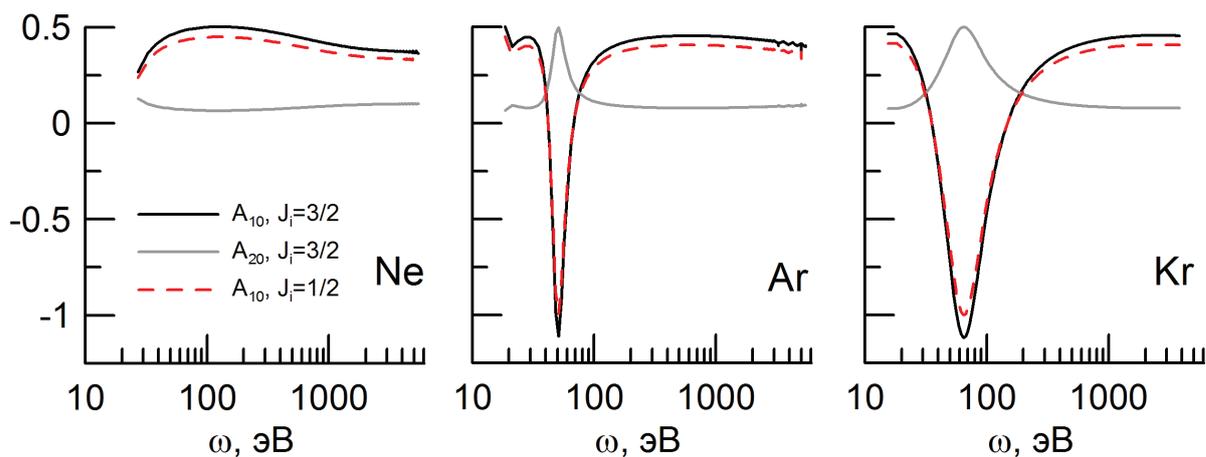


Рис. 3.1: Выстроенность и поляризация промежуточного иона  $np^{5/2}P_{J_i}$  в процессе 2PDI полями линейной и циркулярной поляризации атомов неона ( $n = 2$ ), аргона ( $n = 3$ ) и криптона ( $n = 4$ ).

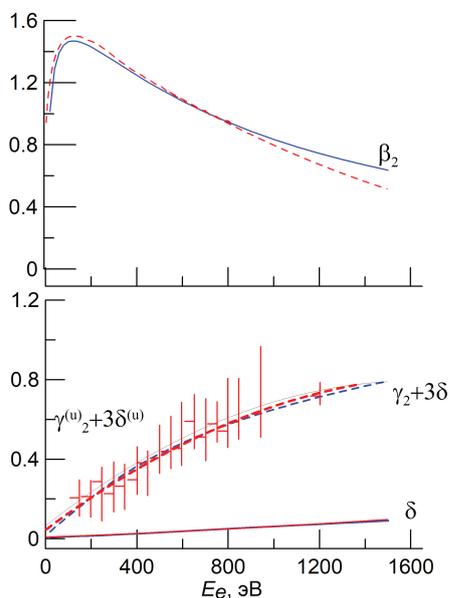


Рис. 3.2: Параметры угловой анизотропии фотоэлектронов, испущенных при ионизации атома неона, сравнение с другими теоретическими подходами и экспериментом, данные для сравнения [17; 18].

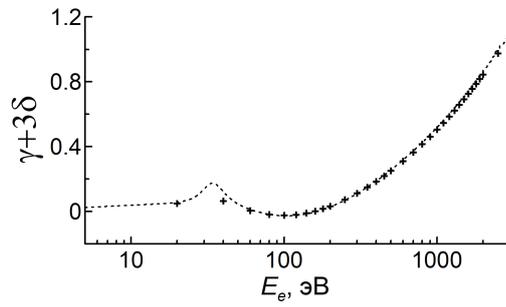


Рис. 3.3: Параметры угловой анизотропии фотоэлектронов, испущенных при ионизации атома аргона, сравнение с теоретическими расчетами [17].

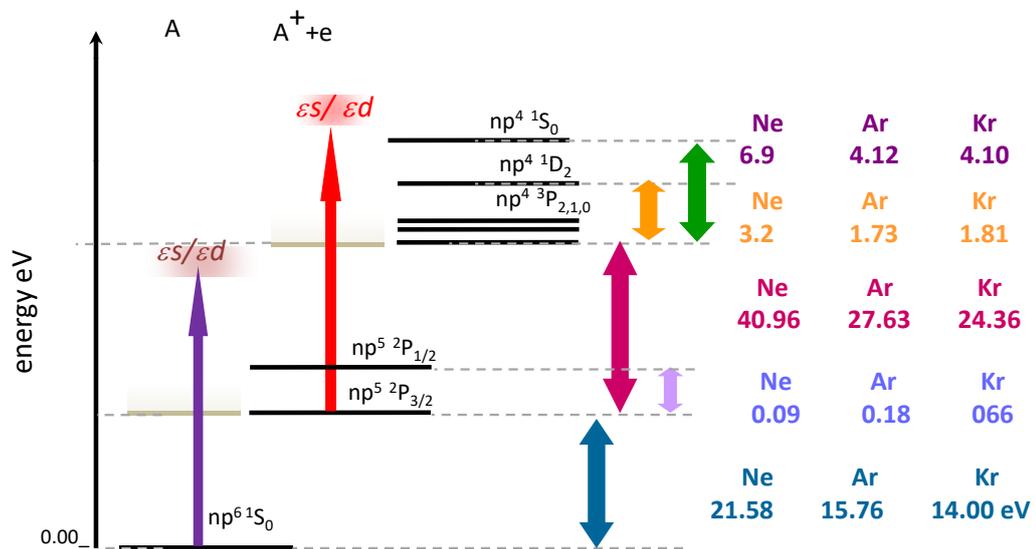


Рис. 3.4: Схема уровней порогов атомов инертных газов (энергии приведены в эВ).

Расщепление за счет спин-орбитального взаимодействия в промежуточном ионе  $\text{Ne}^+$  ( $2p^{5^2}P_{1/2;3/2}$ ),  $\text{Ar}^+$  ( $3p^{5^2}P_{1/2;3/2}$ ), и  $\text{Kr}^+$  ( $4p^{5^2}P_{1/2;3/2}$ ) составляет 0.097 эВ, 0.177 эВ, и 0.656 эВ, соответственно (рис. 3.4). Соответствующие время прецессии: 42.74 фс для  $\text{Ne}^+$ , 23.30 фс для  $\text{Ar}^+$ , и 6.21 фс для  $\text{Kr}^+$ . Таким образом, возбуждение спин-орбитального дублета промежуточного иона можно считать некогерентным для достигнутых в настоящее время параметров импульсов ЛСЭ, однако в диссертации также представлены результаты для когерентного возбуждения, поскольку развитие техники генерации ультракоротких ВУФ импульсов может привести к реализации подобных условий в ближайшее время.

На рисунках (3.5) - (3.6) представлены результаты расчетов параметров угловой асимметрии второй степени последовательной двойной двухфотонной ионизации атомов инертных газов, определенные в соответствии с (2.25), (2.24) в представлении  $LSJ$  связи. В расчетах предполагалось некогерентное возбуждение подуровней тонкой структуры промежуточного иона. Результаты, представленные на рисунках (3.5), (3.6) - это первые расчеты угловых распределений фотоэлектронов при 2PDI в мировой литературе, выполненные с выходом за пределы дипольного приближения. Возникновение параметров асимметрии высоких рангов ( $\beta_4, \gamma_4$  для линейной поляризации или  $\beta_{4,5}$  для круговой) является следствием нелинейной природы процесса. Влияние поляризации промежуточного иона на наблюдаемые величины имеет противоположный знак для  $np^{43}P$  и  $np^{41}S$  термов конечного иона, и практически отсутствует для  $np^{41}D$  терма.

На основании проведенных расчетов можно утверждать что нелинейные недипольные эффекты могут наблюдаться в угловых распределениях 2PDI уже при энергии несколько десятков электрон-вольт. С экспериментальной точки зрения использование полей круговой поляризации может оказаться предпочтительнее, так как угловое распределение электронной сохраняет аксиальную симметрию, в то время как в поле линейной поляризации симметрия существует только в дипольном приближении. Наличие же аксиальной симметрии является крайне желательным при использовании широко распространенных сейчас velocity map imaging (VMI) детекторов.

Неожиданным явилось обнаружение резкой модуляции параметров

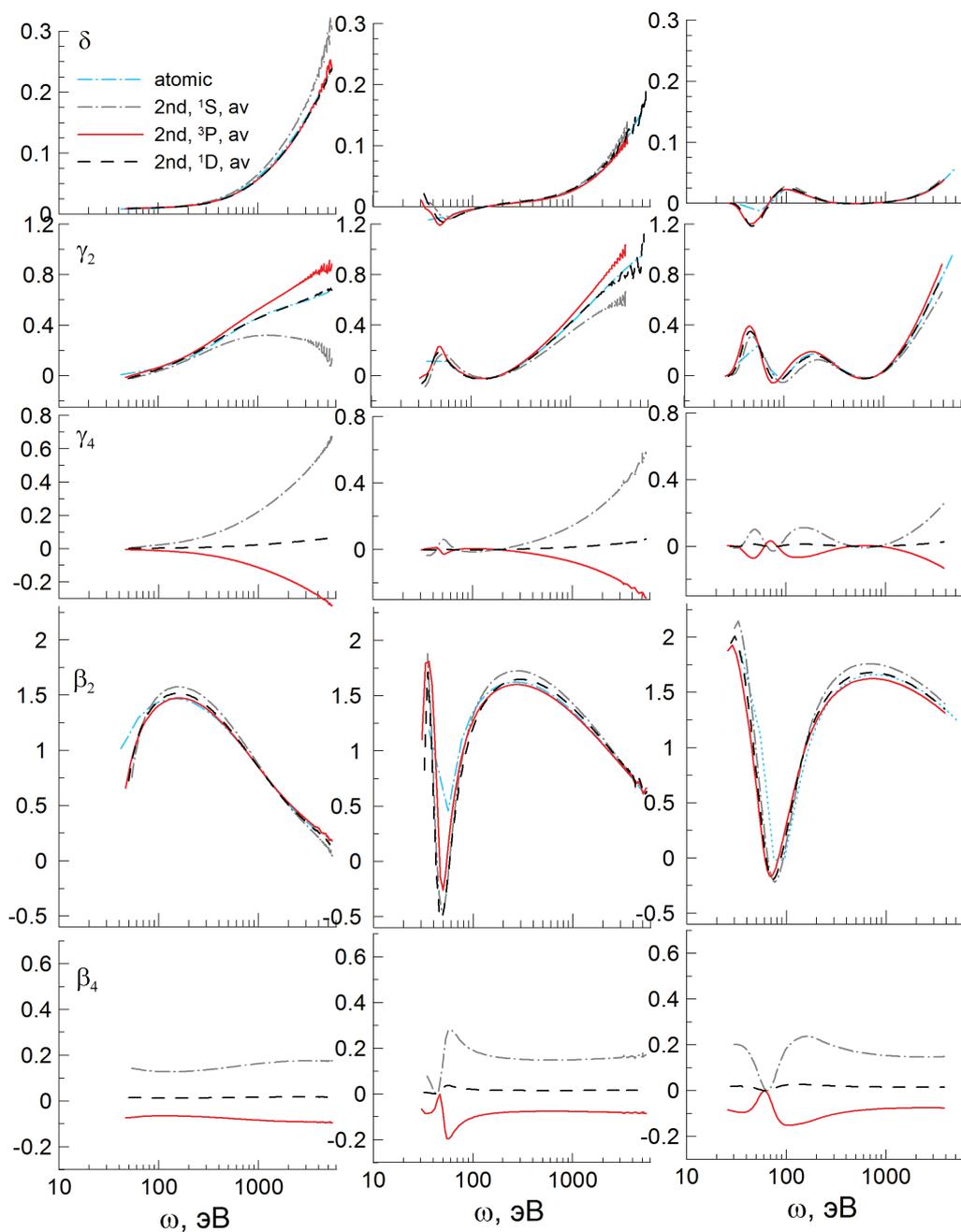


Рис. 3.5: Параметры асимметрии угловых распределений фотоэлектронов второй ступени 2PDI линейно поляризованным излучением неона (левый столбец), аргона (средний), криптона (правый) для различных термов конечного  $np^4$  иона:  $^3P$  - красные сплошные линии,  $^1D$  - черные пунктирные,  $^1S$  - серые точечные.

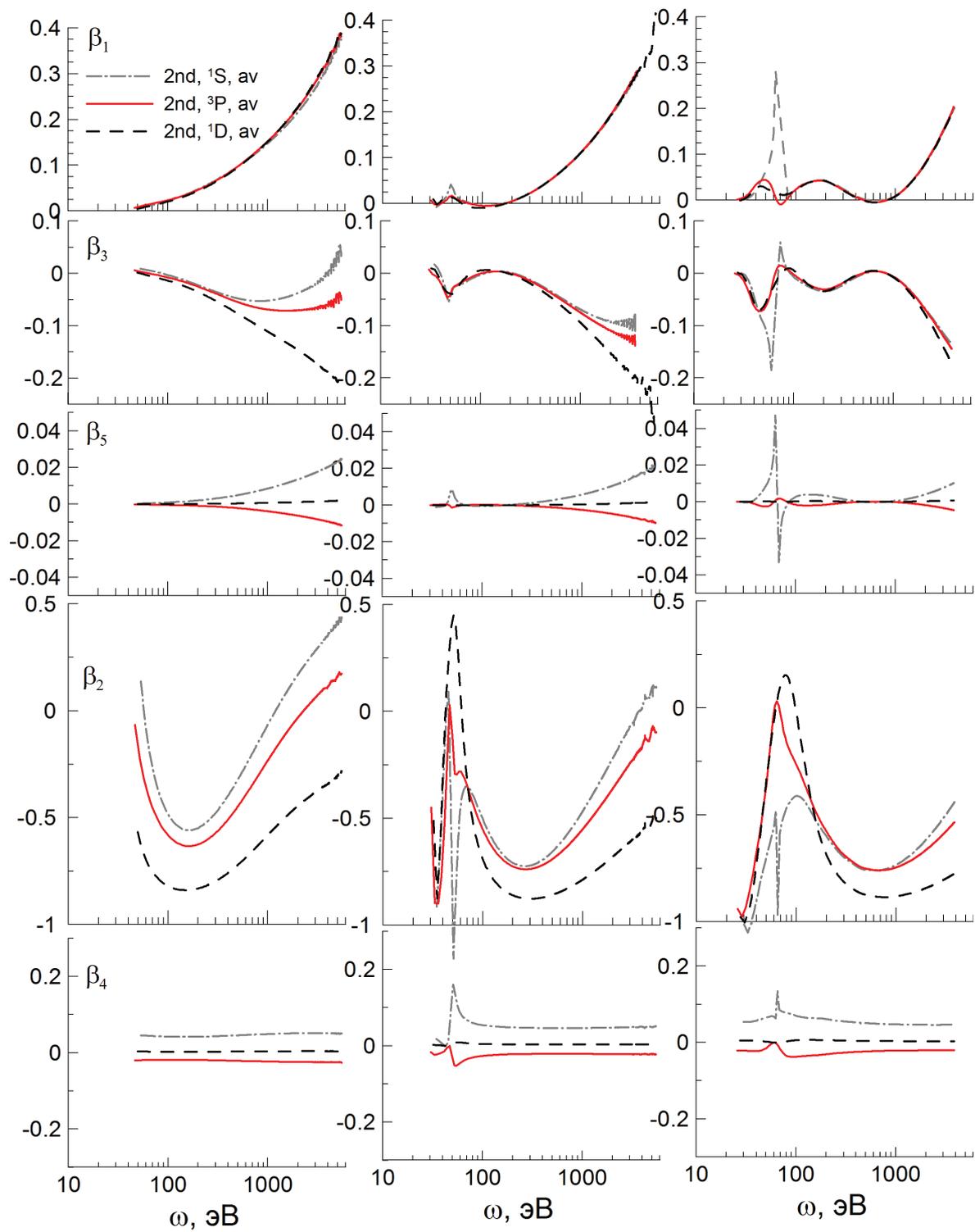


Рис. 3.6: Тоже, что на рис. 3.5 для 2PDI полем круговой поляризации

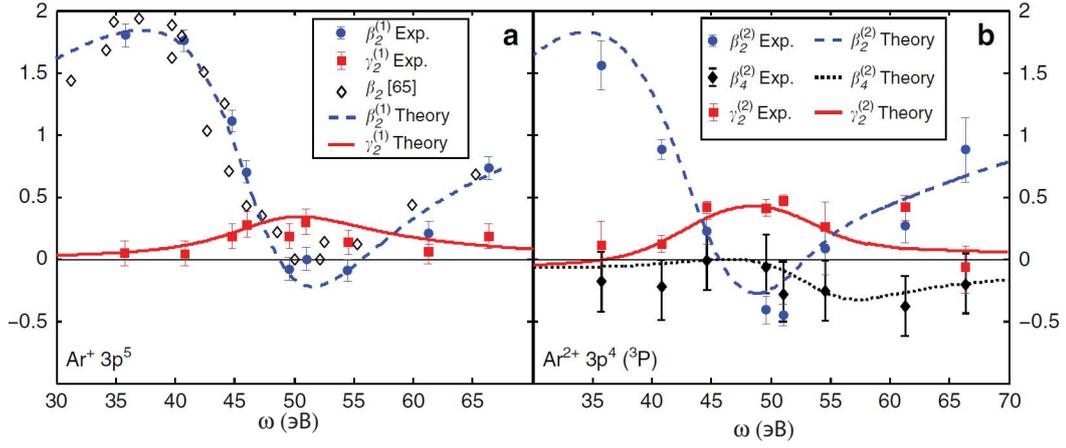


Рис. 3.7: Параметры асимметрии угловых распределений фотоэлектронов первой ступени 2PDI линейно поляризованным излучением аргона (слева), и второй ступени (справа). Конечный иона в состоянии  $3p^4 3P$ .

угловой асимметрии при 2PDI полем круговой поляризации, особенно подчеркнутой для  $np^4 1S$  состояния конечного иона, сохраняющейся в любой спектроскопической модели. Например, при энергии соответствующей куперовскому минимуму первой ступени (50 эВ а аргоне, 80 эВ в криптоне) ионизации  $\beta_2^{(2)} = -\frac{65}{56}$  и  $\beta_4^{(2)} = \frac{9}{56}$ , в то время как при энергии куперовского минимума второй ступени (40 эВ в аргоне, 60 эВ в криптоне)  $\beta_2^{(2)} = \beta_4^{(2)} = 0$ . Отношение сечений, вызванных квадрупольными переходами к дипольным, за счет близости куперовских минимумов может достигать 0.6, поэтому уже может встать вопрос о роли следующих членов, то есть  $E2\&E2$  и  $E1\&E3$  вкладов.

На данный момент недипольные параметры в угловых распределениях при последовательной двойной ионизации измерялись лишь однажды для атома аргона [A8] (рис. 3.7). На ЛСЭ FERMI были измерены параметры угловой анизотропии при ионизации аргона линейно поляризованным полем в состояние конечного иона  $3p^4 3P$ . Надо отметить, что относительно простая спектроскопическая модель, представленная на рисунке 3.5, оказалась неспособна воспроизвести амплитуду недипольных параметров в куперовском минимуме. Результаты, представленные на рисунке 3.7, получены в более развернутой модели, учитывающей возбуждения  $3s$  орбитали. Конфигурационное разложение включало в себя:  $[3s^2(3p^6 + 3p^5 4p) + 3s 3p^6 4s + 3s 2 3p^4(4s^2 + 4p^2 + 3d^2 + 3d 4s) + 3s 3p^5(4s 4p +$

$3d4p) + 3p^6(4p^2 + 4s^2 + 3d^2)]^1S$  для основного состояния атома, и  $3s^2(3p^5 + 3p^44p) + 3s3p^5(4s + 3d) + 3s^23p^3(4s^2 + 4p^2 + 3d^2) + 3s3p^4(4s4p + 3d4p) + 3p^5(3d4s + 4p^2 + 4s^2 + 3d^2) + 3p^64p]^2P$  для основного состояния иона.

Как видно из (2.24) и (2.25) параметр угловой анизотропии фотоэлектрона, испущенного на первой ступени 2PDI, отличаются от однофотонной ионизации атома, так как интегрирование (2.18) по углам испускания второго электрона предполагает, что дважды заряженный ион  $np^4$  наблюдается в некотором конкретном состоянии ( $^3P, ^1D, ^1S$  терме). На рисунке (3.8) представлены параметры угловой анизотропии первого электрона при 2PDI полем круговой поляризации. Помимо заметного отклонения параметров от аналогичных атомных, появляются дополнительные слагаемые в угловом распределении  $\beta_4$  (дипольный) и  $\beta_5$  (недипольный). Здесь приведены результаты только для 2PDI полем круговой поляризации, так как позднее (3.3) будет показано, что для гладкого континуума форма углового распределения первого электрона очень похожа на форму второго.

### 3.2 Переход к $LS$ -схеме связи и роль когерентности возбуждения подуровней тонкой структуры

При отсутствии структурных особенностей непрерывного спектра атомов и ионов инертных газов (таких как автоионизационные состояния или куперовские минимумы), можно пренебречь спин-орбитальным взаимодействием в непрерывном спектре, и перейти от амплитуд ионизации в представлении  $LSJ$ -связи к амплитудам в представлении  $LS$ -связи:

$$T_{J_i, \ell j J}^{L(n)} \equiv \langle \xi_f J_f \ell j J \| \hat{T}^{L(n)} \| J_i \rangle$$

$$= \sum_{LS} \hat{J} \hat{J}_i \hat{J}_f \hat{j} \hat{L} \hat{S} (-1)^{L+S+J_i+L} \begin{Bmatrix} L_i & L & L \\ J & S & J_i \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} L_f & \ell & L \\ S_f & 1/2 & S \\ J_f & j & J \end{Bmatrix} T_{L_i, \ell L}^{L(n)} \delta_{SS_i}, \quad (3.8)$$

где  $L_i S_i$  и  $L_f S_f$  орбитальный момент и спин начального состояния, и состояния иона;  $\delta_{SS_0}$  символ Кронекера, и

$$T_{L_i \ell L}^{L(n)} = \langle \xi_f L_f S_f, \ell 1/2 : LS \| \hat{T}^{L(n)} \| \xi_i L_i S_i \rangle \quad (3.9)$$

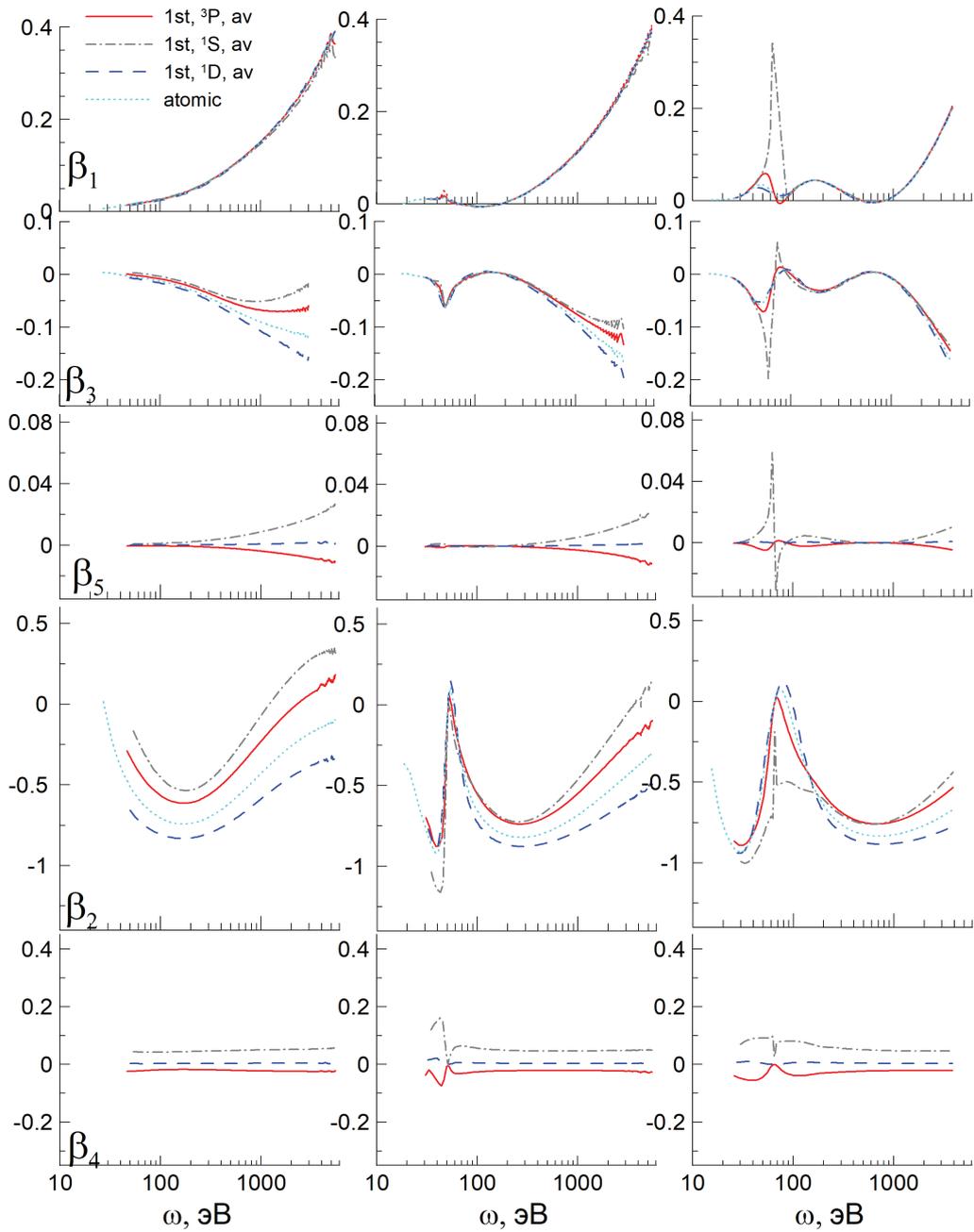


Рис. 3.8: Параметры асимметрии угловых распределений фотоэлектронов первой ступени 2PDI излучением круговой поляризации, измеренных на совпадения с состоянием конечного  $np^4$  иона:  $^3P$  - красные сплошные линии,  $^1D$  - черные пунктирные,  $^1S$  - серые точечные, голубая линия соответствует обычной атомной ионизации.

Электрический дипольный и квадрупольный операторы (2.4), (2.5) не меняют спин системы, отсюда  $S = S_i$ . В общем случае, матричный элемент в (3.9) зависит от начального и конечного спина  $S_0, S_x$  благодаря, например, обменному взаимодействию через генеалогию.

Поскольку матричный элемент не зависит от полных моментов электрона и системы, а также от одного конечного иона, то суммирование в (2.17), (2.13), (2.19), (2.20) по полным моментам  $j_1, j'_1, J_1, J'_1$  и  $j_2, j'_2, J_2, J'_2$  может быть выполнено аналитически, используя технику алгебры угловых моментов.

$$B_1^{(L^{(1)}, L'^{(1)})} [k_i, k_1, k_{\gamma_1}] = (-1)^{J'_i+1/2+L_i} \hat{J}_i \hat{J}'_i \left\{ \begin{matrix} J_i & J'_i & k_i \\ L_i & L_i & 1/2 \end{matrix} \right\} \\ \times B_1^{LS(L^{(1)}, L'^{(1)})} [k_i, k_1, k_{\gamma_1}] \quad (3.10)$$

$$B_2^{(L^{(2)}, L'^{(2)})} [k_i, k_{\gamma_2}, k_2] = (-1)^{J'_i+1/2+L_i} \hat{J}_i \hat{J}'_i \left\{ \begin{matrix} J_i & J'_i & k_i \\ L_i & L_i & 1/2 \end{matrix} \right\} \\ \times B_2^{LS(L^{(2)}, L'^{(2)})} [k_i, k_{\gamma_2}, k_2] \quad (3.11)$$

$$B_1^{LS(L^{(1)}, L'^{(1)})} [k_i, k_1, k_{\gamma_1}] = (-1)^{k_{\gamma_1}+L^{(1)}+L'^{(1)}} \hat{L}^{(1)} \hat{L}'^{(1)} \\ \times \sum_{\ell_1 \ell'_1} (-1)^{\ell_1} \hat{\ell}_1 \hat{\ell}'_1 (\ell_1 0, \ell'_1 0 | k_1 0) \\ \times \left\{ \begin{matrix} L_i & L^{(1)} & \ell_1 \\ L'_i & L'^{(1)} & \ell'_1 \\ k_i & k_{\gamma_1} & k_1 \end{matrix} \right\} \times T_{L_i \ell_1 L^{(1)}}^{L^{(1)}} T_{L'_i \ell'_1 L'^{(1)}}^{L'^{(1)*}}, \quad (3.12)$$

$$B_2^{LS(L^{(2)}, L'^{(2)})} [k_i, k_{\gamma_2}, k_2] = (-1)^{2S_f+L_f+k_i} \\ \times \sum_{\ell_2 \ell'_2 L_2 L'_2} (-1)^{L_2+\ell_2+\ell'_2} \hat{\ell}_2 \hat{\ell}'_2 \hat{L}_2 \hat{L}'_2 (\ell_2 0, \ell'_2 0 | k_2 0) \\ \times \left\{ \begin{matrix} L_2 & \ell_2 & L_f \\ \ell'_2 & L'_2 & k_2 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} L_i & L^{(2)} & L_2 \\ L'_i & L'^{(2)} & L'_2 \\ k_i & k_{\gamma_2} & k_2 \end{matrix} \right\} \times T_{L_f \ell_2 L^{(2)}}^{L^{(2)}} T_{L'_f \ell'_2 L'^{(2)}}^{L'^{(2)*}}, \quad (3.13)$$

Множители в (3.10) и (3.11) удобно выделить в общий фактор, объединив с фактором деполяризации  $h_{k_i}(J_i, J'_i)$ :

$$\tilde{h}_{k_i} = \sum_{J_i, J'_i} \hat{J}_i^2 \hat{J}'_i^2 \left\{ \begin{matrix} J_i & J'_i & k_i \\ L'_i & L_i & \frac{1}{2} \end{matrix} \right\}^2 h_{k_i}(J_i, J'_i), \quad (3.14)$$

тогда (2.22) преобразуется в:

$$\begin{aligned} Z(k_1, k_2, k_{\gamma_1}, k_{\gamma_2}, k_i) &= \tilde{h}_{k_i} (-1)^{k_{\gamma_1} + k_{\gamma_2} + K} \hat{k}_{\gamma_1} \hat{k}_{\gamma_2} \\ &\times B_1^{LS(L^{(1)L}, (1))} [k_i, k_1, k_{\gamma_1}] B_2^{LS(L^{(2)L}, (2))} [k_i, k_{\gamma_2}, k_2] \end{aligned} \quad (3.15)$$

Есть два предельных значения фактора деполяризации:  $h_{k_i}(J_i, J'_i) = \delta_{J_i, J'_i}$ , соответствующий некогерентном возбуждению, и  $\tilde{h}_{k_i}(J_i, J'_i) = 1$ , соответствующий когерентном возбуждению. Для ионизации валентной оболочки атомов инертных газов, когда  $J_i$  принимает значения  $1/2$  и  $3/2$ , первый предел дает  $\tilde{h}_0 = 2, \tilde{h}_1 = 14/9, \tilde{h}_2 = 2/3$ ; а второй -  $\tilde{h}_0 = 2, \tilde{h}_1 = 2, \tilde{h}_2 = 2$ . Отсюда видно, что при 2PDI линейным полем, когда тензор промежуточного состояния определяется только выстроенностью ( $A_2$ ), роль поляризации промежуточного иона в 3 раза существеннее для когерентного возбуждения, чем для некогерентного. Например, параметр анизотропии  $\beta_4$  в 3 раза выше. При 2PDI полем круговой поляризации эта тенденция сохраняется. Поскольку влияние второй ступени на параметры анизотропии первого также пропорционально поляризации промежуточного иона, то вышесказанное справедливо и для электронов первой ступени.

### Положение, выносимое на защиту 1:

При последовательной двойной ионизации атомов инертных газов выстроенность промежуточного иона  $A^+$  проявляется тем сильнее (коэффициент при поляризационном параметре выстроенности  $A_2$  тем больше), чем более когерентно заселение подуровней его тонкой структуры, в предельном случае полностью когерентного заселения роль выстроенности в 3 раза выше, чем в предельном случае полностью некогерентного заселения. Утверждение справедливо для 2PDI как излучением линейной, так и круговой поляризации, как в дипольном приближении, так и с учетом первых поправок к дипольному приближению, для фотоэлектронов как

первой, так и второй ступени.

Эффект когерентности проиллюстрирован на (3.9) и (3.10). Видно, что для всех атомов роль когерентности возбуждения особенно заметна для параметров анизотропии высших рангов  $\beta_{4,5}$ , как для первого, так и второго электронов, поскольку существование последних целиком определяется поляризацией промежуточного иона. Влияние когерентности на остальные параметры, в основном не очень существенно, за единственным исключением 2PDI криптона в  $4p^{43}P$  состоянии конечного иона. Терм  $4p^{43}P$  является выделенным, так как двухфотонная ионизация полем круговой поляризации из  $4p^{61}S$  в  $LS$ -связи требует чтобы по крайней мере один из электронов был испущен в d-волну, в то время, как в  $LSJ$ -связи возможно, что и оба электрона испущены в s-волну. Так как куперовские минимумы в атомной и ионной ионизации близки по энергии, при когерентном возбуждении есть энергия, где сечение двухфотонного процесса резко падает, а при некогерентном этого минимума сечения нет. Эффект хорошо виден на рис. (3.9) и (3.10) (правая колонка).

На рисунке 3.11 представлены результаты расчетов и измерений параметров угловой анизотропии второго фотоэлектрона при 2PDI полем линейной поляризации. Эксперимент был выполнен на ЛСЭ FLASH, и является одним из первых экспериментов по фотоэлектронной спектроскопии на этом ЛСЭ. В области гладкого континуума согласие теории и эксперимента соответствует уровню типичному для современных ЛСЭ. В области куперовского минимума различия драматические, и объясняются, вероятно, потерей когерентности ЛСЭ приведшей к усилению роли поляризации и, соответственно, резкому изменению параметров в окрестности куперовского минимума. Эта особенность не наблюдалась в более позднем эксперименте на ЛСЭ FERMI со схемой посева ([A8] и рис. 3.7), где временная когерентность импульса была значительно выше.

### **3.3 Модель Купера-Заре для последовательной кратной ионизации**

В непрерывном спектре атомов зачастую можно пренебречь зависимостью от терма конечной системы ион + электрон (так называемая, *модель*

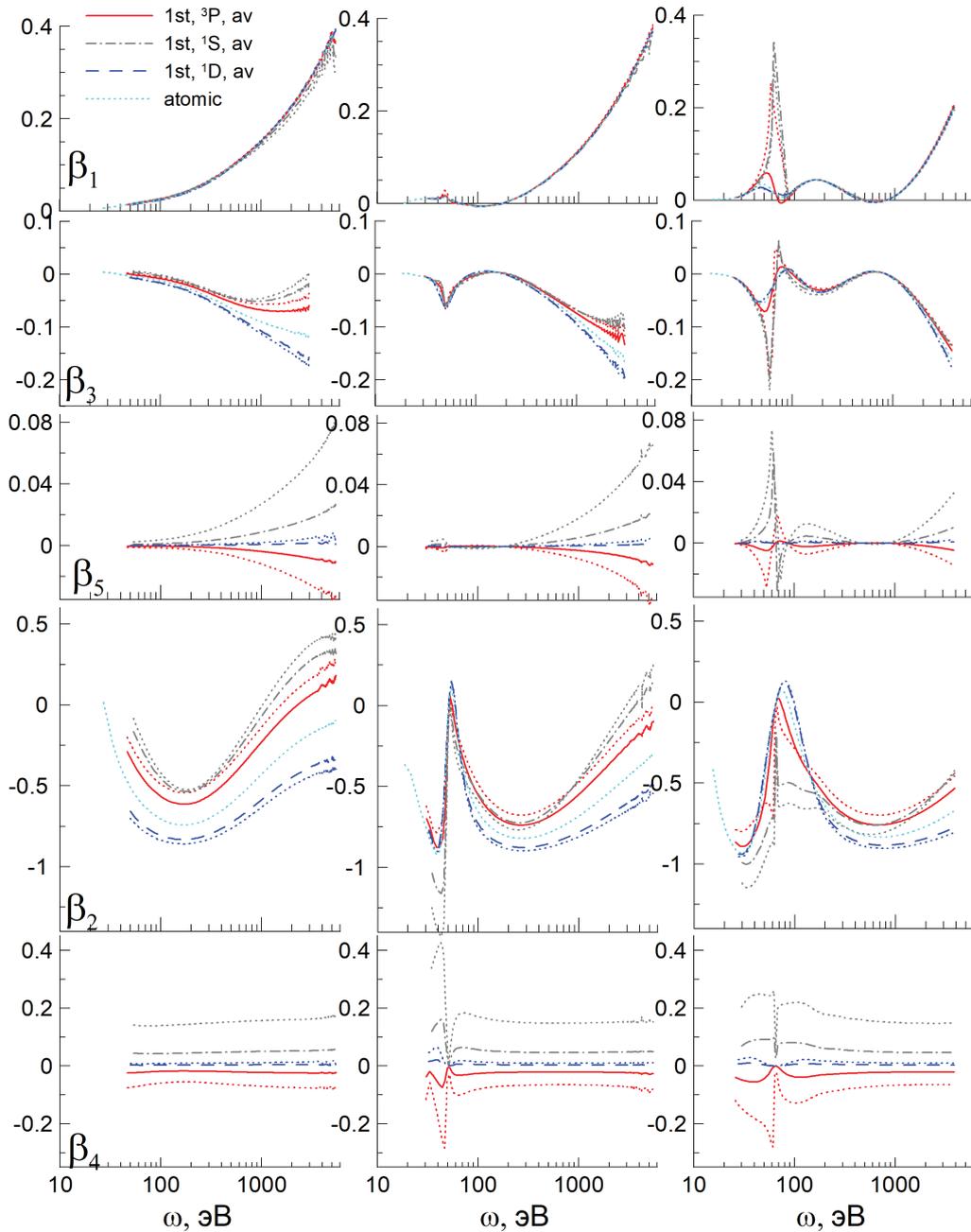


Рис. 3.9: Параметры асимметрии угловых распределений фотоэлектронов первой ступени 2PDI полем круговой поляризации неона (левый столбец), аргона (средний), криптона (правый) для различных термов конечного  $np^4$  иона:  $^3P$  - красные сплошные линии,  $^1D$  - черные пунктирные,  $^1S$  - серые точечные. Точечные линии того же цвета соответствуют когерентному возбуждению промежуточного иона.

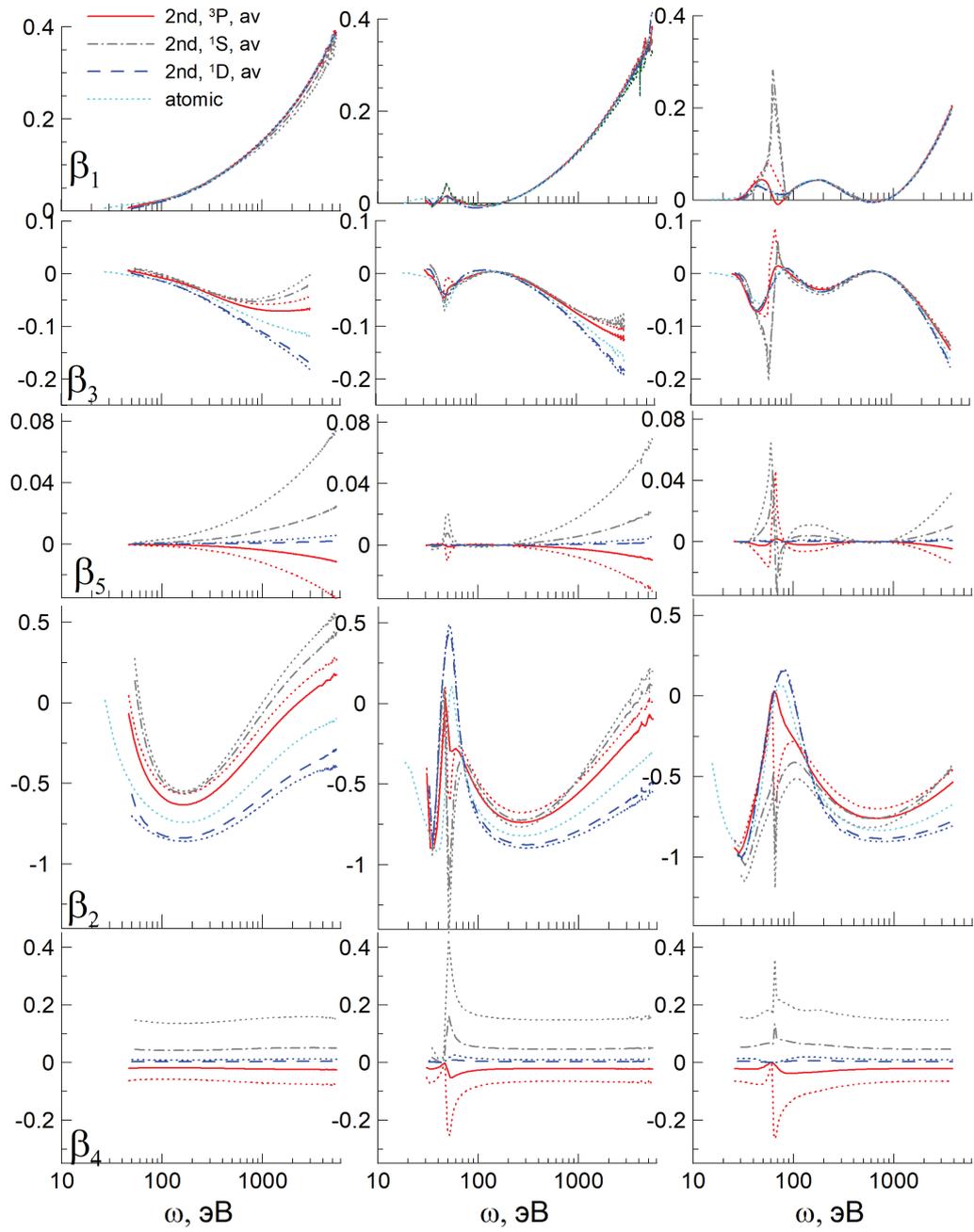


Рис. 3.10: То же, что на рисунке 3.9 для электронов второй ступени 2PDI

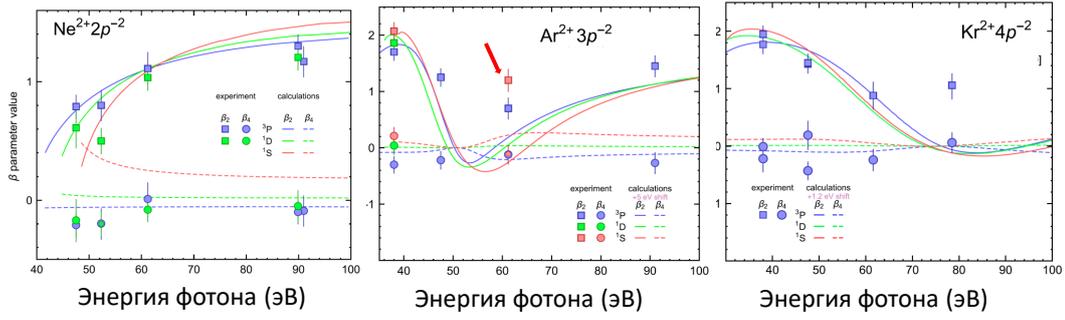


Рис. 3.11: Адаптировано из [23]: Измеренные и рассчитанные автором диссертации параметры угловой анизотропии второго фотоэлектрона при 2PDI полем линейной поляризации атомов неона, аргона и криптона. Красная стрелочка указывает на особенность, вызванную, вероятно, потерей когерентности на ЛСЭ FLASH, и не наблюдаемую позднее в экспериментах на ЛСЭ FERMI [A8] и рис. 3.7.

Купера-Заре [122]). Тогда матричный элемент заменяется одноэлектронным элементом перехода из оболочки с моментом  $\ell_a$  в  $\ell$ -волну:

$$\begin{aligned}
 T_{L_i, \ell L}^{L(n)} &\equiv \langle \xi_f L_f \ell L | \hat{T}^{L(n)} | L_i \rangle \\
 &= \sum_{L_g S_g} \mathcal{G}_{L_f S_f}^{L_g S_g \ell} \hat{L} \hat{L}_i (-1)^{L+\ell_a+L_f+L(n)} \left\{ \begin{matrix} L_f & \ell & L \\ L^{(n)} & L_i & \ell_a \end{matrix} \right\} t_{\ell_a, \ell}^{L(n)}. \quad (3.16)
 \end{aligned}$$

Суммирование по  $L_g$  и  $S_g$  носит скорее формальный характер, как и введение генеалогических коэффициентов  $\mathcal{G}_{L_f S_f}^{L_g S_g \ell} = (p^4 L' S' | p^5 {}^2 P)$ , поскольку для первых двух ступеней последовательной ионизации  $\mathcal{G}_{L_f S_f}^{L_g S_g \ell} \equiv 1$ , а  $L_g = L_f$  и  $S_g = S_f$  [264]. Суммирование по орбитальным моментам первой и второй ступеней  $L_1, L'_1, L_2, L'_2$  в (3.12), (3.13) теперь выполняется аналитически и динамические параметры приобретают вид:

$$\begin{aligned}
 B_1^{(L^{(1)}, L', (1))} [k_i, k_1, k_{\gamma_1}] &= (-1)^{J_i+1/2} \left\{ \begin{matrix} J_i & J'_i & k_i \\ l_1^{(a)} & l_1^{(a)} & 1/2 \end{matrix} \right\} \\
 &\times B_1^{\ell(L^{(1)}, L', (1))} [k_i, k_1, k_{\gamma_1}] \quad (3.17)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 B_2^{(L^{(2)}, L', (2))} [k_i, k_{\gamma_2}, k_2] &= (-1)^{J_i+1/2+L_f} \left\{ \begin{matrix} J_i & J'_i & k_i \\ l_2^{(a)} & l_2^{(a)} & 1/2 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} L_i & L_i & k_i \\ l_2^{(a)} & l_2^{(a)} & L_f \end{matrix} \right\} \\
 &\times B_2^{\ell(L^{(2)}, L', (2))} [k_i, k_{\gamma_2}, k_2] \quad (3.18)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
B_1^{\ell(L^{(1)}, L',^{(1)})}[k_i, k_1, k_{\gamma_1}] &= (-1)^{k_{\gamma_1} + \ell_1^{(a)}} \sum_{\ell_1 \ell'_1} (-1)^{\ell_1} \hat{\ell}_1 \hat{\ell}'_1 (\ell_1 0, \ell'_1 0 | k_1 0) \\
&\times \begin{Bmatrix} \ell_{a_i} & L^{(1)} & \ell_1 \\ \ell'_{a_i} & L',^{(1)} & \ell'_1 \\ k_i & k_{\gamma_1} & k_1 \end{Bmatrix} t_{\ell_{a_i}, \ell_1}^{L^{(1)}} t_{\ell'_{a_i}, \ell'_1}^{*L',^{(1)}}, \quad (3.19)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
B_2^{\ell(L^{(2)}, L',^{(2)})}[k_i, k_{\gamma_2}, k_2] &= (-1)^{l_2^{(a)} + k_2} \sum_{\ell_2 \ell'_2} (-1)^{\ell_2} \hat{\ell}_2 \hat{\ell}'_2 (\ell_2 0, \ell'_2 0 | k_2 0) \\
&\times \begin{Bmatrix} \ell_{a_i} & L^{(2)} & \ell_2 \\ \ell'_{a_i} & L',^{(1)} & \ell'_2 \\ k_i & k_{\gamma_2} & k_2 \end{Bmatrix} t_{\ell_{a_i}, \ell_2}^{L^{(2)}} t_{\ell'_{a_i}, \ell'_2}^{*L',^{(2)}}. \quad (3.20)
\end{aligned}$$

Также, как и в параграфе 3.2, удобно выделить множители, связанные с условиями заселения промежуточного иона, в фактор деполяризации:

$$\begin{aligned}
\tilde{h}_{k_i} &= (-1)^{L_f} \begin{Bmatrix} L_i & L_i & k_i \\ l_2^{(a)} & l_2^{(a)} & L_f \end{Bmatrix} \times \\
&\times \sum_{J_i, J'_i} \hat{J}_i^2 \hat{J}'_i{}^2 \begin{Bmatrix} J_i & J'_i & k_i \\ l_2^{(a)} & l_2^{(a)} & 1/2 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} J_i & J'_i & k_i \\ l_1^{(a)} & l_1^{(a)} & 1/2 \end{Bmatrix} h_{k_i}(J_i, J'_i), \quad (3.21)
\end{aligned}$$

и

$$\begin{aligned}
Z(k_1, k_2, k_{\gamma_1}, k_{\gamma_2}, k_i) &= \tilde{h}_{k_i} (-1)^{k_{\gamma_1} + k_{\gamma_2} + K} \hat{k}_{\gamma_1} \hat{k}_{\gamma_2} \\
&\times B_1^{\ell(L^{(1)}, L',^{(1)})}[k_i, k_1, k_{\gamma_1}] B_2^{\ell(L^{(2)}, L',^{(2)})}[k_i, k_{\gamma_2}, k_2]. \quad (3.22)
\end{aligned}$$

Для инертных газов  $\ell_1^{(a)} = L_i$ , поэтому сумма в (3.14) и в (3.21) по моментам промежуточного иона принимает одинаковые значения.

Представление (3.21, 3.22) очень полезно, так как зависимость от терма конечного иона  $L_f$  выделена, и заключается в  $6j$ -символе

$(-1)^{L_f} \begin{Bmatrix} L_i & L_i & k_i \\ \ell_2^{(a)} & \ell_2^{(a)} & L_f \end{Bmatrix}$ . Из его значения видно, что вклады выстроенности для

различных состояний конечного иона  $np^4 S, ^3 P, ^1 D$  относятся как  $(1) : (-1/2) : (1/10)$ , соответственно. Даже когда зависимостью состояний непрерывного спектра от терма нельзя пренебречь, вышеописанная

тенденция сохраняется приближенно.

### Положение, выносимое на защиту 2:

При 2PDI атомов инертных газов вклад поляризации промежуточного состояния  $A^+$  зависит от состояния конечного иона  $A^{2+}$ , и всегда имеет противоположный знак для термов  $np^{41}S$  и  $np^{43}P$ . В пренебрежении зависимостью волновых функций непрерывного спектра от терма системы коэффициент при поляризационном параметре выстроенности  $A_2$  относится как  $1 : 1/10 : -1/2$  для термов конечного иона  $np^{41}S$ ,  $^1D$  и  $^3P$ , соответственно. Утверждение справедливо для 2PDI как излучением линейной, так и круговой поляризации, как в дипольном приближении, так и с учетом первых поправок к дипольному приближению, для фотоэлектронов как первой, так и второй степени.

Тенденция очень хорошо видна на рис. (3.9) и (3.10), где при любых условиях параметры анизотропии высших рангов  $\beta_{4,5}$  имеют противоположные знаки для  $^1S$  и  $^3P$ , и всегда значительно меньше для  $^1D$ . Для остальных параметров при линейной поляризации отклонение величины от аналогичной для неполяризованного атома имеет противоположное направление для  $^1S$  и  $^3P$ , и мало для  $^1D$  (рис. 3.5). При 2PDI полем круговой поляризации большое значение имеет также ориентация иона, поэтому эффект не так прозрачен (рис. 3.9,3.10).

В очень важном частном случае когда ионизация первой и второй степени идет из одной и той же оболочки  $l_1^{(a)} = l_2^{(a)} = \ell_0$ , динамический параметр угловой корреляционной функции (2.22) может быть представлен в следующем виде:

$$\begin{aligned}
 Z(k_1, k_2, k_{\gamma_1}, k_{\gamma_2}, k) &= \hat{k}_{\gamma_1} \hat{k}_{\gamma_2} \hat{k}_i^2 \hat{\ell}_0^2 (\ell_0 + 1) \tilde{h}_{k_i} (-1)^{k_{\gamma_1} + k_2 + L^{(1)} + L^{(1)}} \\
 &\sum_{\substack{\ell_1 \ell'_1 \\ \ell_2 \ell'_2}} (-1)^{\ell_1 + \ell'_2} \hat{\ell}_1 \hat{\ell}'_1 \hat{\ell}_2 \hat{\ell}'_2 (\ell_1 0, \ell'_1 0 | k_1 0) (\ell_2 0, \ell'_2 0 | k_2 0) \\
 &\times \begin{Bmatrix} \ell_0 & L^{(2)} & \ell'_2 \\ \ell_0 & L^{(2)} & \ell'_2 \\ k_i & k_{\gamma_2} & k_2 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} \ell_0 & L^{(1)} & \ell'_1 \\ \ell_0 & L^{(1)} & \ell'_1 \\ k_i & k_{\gamma_1} & k_1 \end{Bmatrix} \tau_{\ell_2} \tau_{\ell'_2}^* \tau_{\ell_1} \tau_{\ell'_1}^* \quad (3.23)
 \end{aligned}$$

где параметр деполяризации (3.21) упрощается:

$$\tilde{h}_{k_i} = (-1)^{L_f} \left\{ \begin{matrix} \ell_0 & \ell_0 & k_i \\ \ell_0 & \ell_0 & L_f \end{matrix} \right\} \sum_{J_i J'_i} h_k(J_i, J'_i) \left\{ \begin{matrix} \ell_0 & \ell_0 & k_i \\ J_i & J'_i & 1/2 \end{matrix} \right\}^2. \quad (3.24)$$

Динамический параметр (3.23) симметричен относительно замены первого фотоэлектрона на второй. Следовательно, если матричные элементы первой и второй ступени одинаковы, то параметры угловой анизотропии первого и второго фотоэлектронов должны быть одинаковы, причем это утверждение не зависит от условий когерентности, поляризации излучения и роли недипольных параметров. Разумеется, матричные элементы ионизации атома и иона не совпадают, но для инертных газов они подобны в тех областях энергии, где можно пренебречь структурными особенностями непрерывного спектра. Последнее объясняет схожесть параметров анизотропии первой рис. (3.9) и второй (3.10) ступеней. Вышесказанное было доказано в виде *теоремы о подобии* автором диссертации [A13].

### **Положение, выносимое на защиту 3:**

При 2PDI атомов инертных газов в области энергии, соответствующей бесструктурному непрерывному спектру, угловые распределения фотоэлектронов, испущенных на первой и второй ступени, подобны. Под подобием подразумевается одинаковый знак параметров угловой анизотропии и одинаковая энергетическая зависимость. Это подобие сохраняется при 2PDI полем как линейной, так и круговой поляризации, при любой степени когерентности излучения, как в дипольном приближении, так и с учетом первых поправок к нему, для любого терма конечного дважды заряженного иона  $A^{2+}$ .

### 3.4 Расчеты функции угловой корреляции электронов для 2PDI атомов инертных газов

Анализ функции угловых корреляций (ФУК) фотоэлектронов (2.21) естественно начать с дипольного приближения:

$$\begin{aligned}
 W(\vartheta_1, \varphi_1, \vartheta_2, \varphi_2) &= \frac{\pi}{4c^2 \hat{J}_0^2} \omega_1 \omega_2 \sum_{\substack{k_{\gamma_1} k_{\gamma_2} \\ k_1 k_2 K}} \hat{k}_{\gamma_1} \hat{k}_{\gamma_2} (k_{\gamma_1} 0, k_{\gamma_2} 0 | K 0) \rho_{k_{\gamma_1} 0}^{(\gamma_1)} \rho_{k_{\gamma_2} 0}^{(\gamma_2)} \\
 &\times \{Y_{k_1}(\vartheta_1, \varphi_1) \otimes Y_{k_2}(\vartheta_2, \varphi_2)\}_{K 0} \begin{Bmatrix} k_{\gamma_1} & k_{\gamma_2} & K \\ k_2 & k_1 & k_i \end{Bmatrix} \\
 &\times B_1^{(E1, E1)}[k_1, k_i, k_{\gamma_1}] B_2^{(E1, E1)}[k_i, k_{\gamma_2}, k_2], \quad (3.25)
 \end{aligned}$$

Здесь введено сокращенное обозначение для статистического тензора дипольного фотона  $\rho_{k_{\gamma_i} 0}^{(\gamma_i)} = \rho_{k_{\gamma_i} 0}(E1, E1)$ . Функция угловой корреляции (2.21) или (3.25) выражает вероятность обнаружить один фотоэлектрон в определенном направлении при условии, что направление вылета другого определено. Однако, функция угловой корреляции отлична от нуля даже для несвязанных между собой фотоэлектронов. При последовательной ионизации связь электронов осуществляется через поляризацию промежуточного иона, которая сохраняет память о направлении вылета первого электрона, и влияет на вероятность вылета второго. В свете вышесказанного полезно разделить (3.25) следующим образом:

$$W(\vartheta_1, \varphi_1; \vartheta_2, \varphi_2) = \frac{\pi^2 \omega_1 \omega_2}{c^2 \hat{J}_0^2} \left( \mathcal{W}^{(0)} + \mathcal{W}^{(t)} \right), \quad (3.26)$$

в такой записи первое слагаемое представляет собой прямой произведение угловых распределений первого и второго фотоэлектронов, в предположении, что промежуточный ион  $A^+$  неполяризован:

$$\begin{aligned}
 \mathcal{W}^{(0)}(\vartheta_1, \varphi_1; \vartheta_2, \varphi_2) &= \frac{1}{4\pi} \sum_{k_1 k_2} Y_{k_1 0}(\vartheta_1, \varphi_1) Y_{k_2 0}(\vartheta_2, \varphi_2) \\
 &\times B_1^{(E1, E1)}[0, k_1, k_1] B_2^{(E1, E1)}[0, k_2, k_2] \\
 &\rho_{k_{\gamma_1} 0}^{(\gamma_1)} \rho_{k_{\gamma_2} 0}^{(\gamma_2)}, \quad (3.27)
 \end{aligned}$$

По сути, (3.27) это произведение угловых распределений (2.24) или (2.25) первого и второго электронов. В дипольном приближении:

$$\mathcal{W}^{(0)}(\vartheta_1; \vartheta_2) = \frac{1}{16\pi^2} \left(1 + \beta_2^{(1)} P_2(\cos \theta_1)\right) \cdot \left(1 + \beta_2 k^{(2)} P_2(\cos \theta_2)\right). \quad (3.28)$$

Таким образом, следует отличать *истинные корреляции*, вызванные связью первой и второй ступени и описываемые остальными членами:

$$\begin{aligned} \mathcal{W}^{(t)}(\vartheta_1, \varphi_1; \vartheta_2, \varphi_2) &= \frac{1}{4\pi} \sum_{k_i \neq 0} \sum_{\substack{k_1 k_2 \\ k_{\gamma_1} k_{\gamma_2}}} \hat{k}_{\gamma_1} \hat{k}_{\gamma_2} (k_{\gamma_1} 0, k_{\gamma_2} 0 | K 0) \left\{ \begin{matrix} k_{\gamma_1} & k_{\gamma_2} & K \\ k_2 & k_1 & k_i \end{matrix} \right\} \\ &\quad \{Y_{k_1}(\vartheta_1, \varphi_1) \otimes Y_{k_2}(\vartheta_2, \varphi_2)\}_{K 0} \\ &\quad \times B_1^{(E1, E1)}[k_i, k_1, k_{\gamma_1}] B_2^{(E1, E1)}[k_i, k_{\gamma_2}, k_2] \\ &\quad \times \rho_{k_{\gamma_1} q_{\gamma_1}}^{(\gamma_1)} \rho_{k_{\gamma_2} q_{\gamma_2}}^{(\gamma_2)}, \end{aligned} \quad (3.29)$$

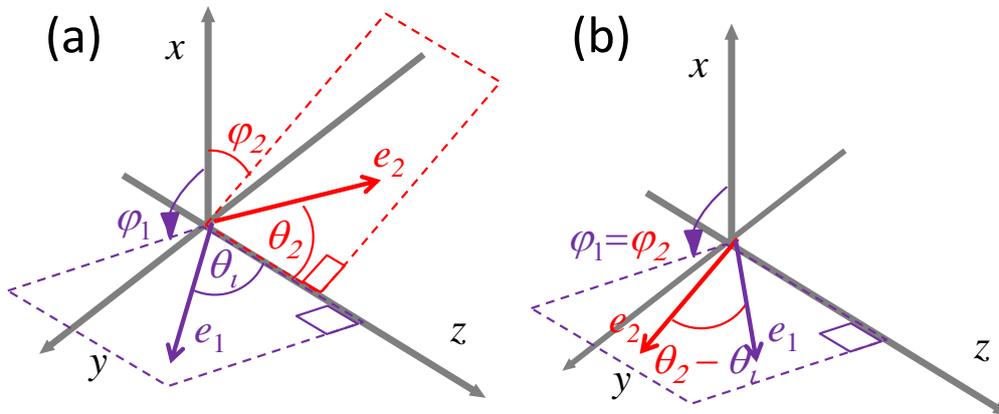


Рис. 3.12: Геометрия двухэлектронной эмиссии. Ось  $z$  обычно направлена либо вдоль вектора поляризации (для линейно поляризованного излучения), либо вдоль направления распространения полей (для поля круговой поляризации). (a) общий случай; (b) частный случай, когда направления вылета электронов и ось  $z$  компланарны.

Проявление истинных корреляций зависит от поляризации, которая для инертных газов с ростом энергии фотона выходит на постоянное небольшое значение, порядка  $-0.15$  (рис. 3.1), поэтому дальнейшие результаты приводятся для 2PDI криптона в области средних энергий фотона. ФУК для 2PDI неона и аргона в целом повторяют особенности, наблюдаемые для

криптона, и будут рассмотрены далее для более сложных процессов: ФУК при последовательной ионизации неона будет представлена в следующем параграфе (3.5, рис. 3.23) при исследовании процесса тройной ионизации, ФУК при 2PDI аргона будут представлены в (4.2, рис. 4.11) при изучении роли автоионизационных состояний.

Энергия связи атома Kr 14.00 эВ, и энергия связи однократного иона  $Kr^+$  24.36 эВ [262]. Подуровни тонкой структуры иона  $^2P$  отстоят 0.666 эВ (см рис. 3.4), следовательно, для длительности 10-30 фс и средней интенсивности  $10^{12}$  -  $10^{13}$  Вт/см<sup>2</sup>, вклад подуровней тонкой структуры промежуточного иона может быть рассмотрен как некогерентный.

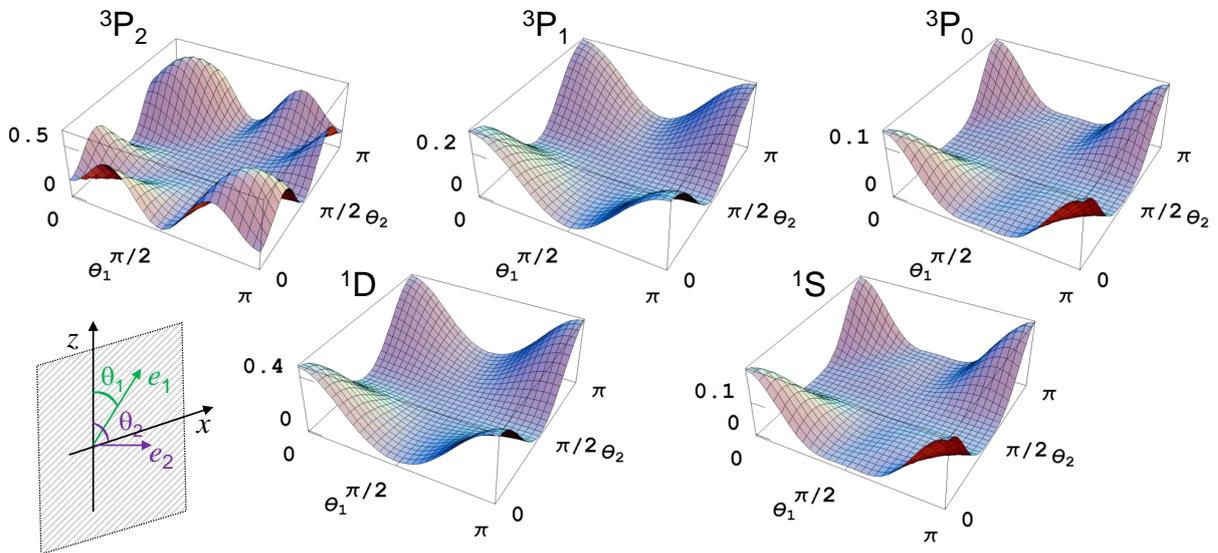


Рис. 3.13: Угловая корреляционная функция в  $Mб^2ср^{-2}$  для 2PDI атома Kr линейно поляризованным излучением при энергии фотона 34 эВ для различных состояний конечного иона  $Kr^{2+}$ . Промежуточное состояние  $4p^5 2P_{3/2}$ . Углы отсчитываются от вектора поляризации излучения. Фотоэлектроны наблюдаются в одной полуплоскости ( $\varphi_1 = \varphi_2 = 0$ ). Геометрия показана на рис. 3.12b, фотонный импульс перпендикулярен плоскости xz.

На рисунке (3.13) представлена функция угловой корреляции для различных состояний конечного иона ( $^3P_{0,1,2}$ ,  $^1D$  и  $^1S$ ), фиксированного промежуточного иона  $Kr^+ 2P_{3/2}$  при 2PDI излучением с энергией 34 эВ. Чтобы свести четырехмерную гипер-поверхность к двум измерениям, предполагается, что электроны наблюдаются в одной плоскости  $\varphi_1 = \varphi_2 = 0$  и ФУК представляется 3D поверхностью как функции  $\vartheta_1$  и  $\vartheta_2$ . Форма

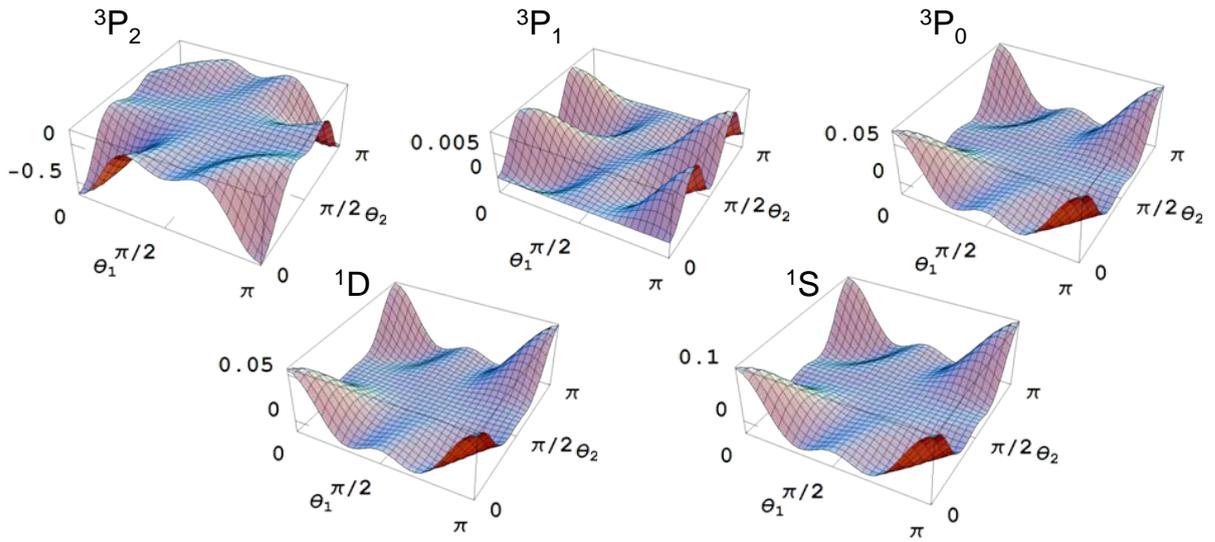


Рис. 3.14: Истинная функция угловой корреляции при 2PDI криптона Kr. Параметры импульса и условия наблюдения такие же, как на рисунке 3.13.

угловых корреляций сильно варьируется для различных состояний конечного иона. В большинстве случаев ФУК имеет максимумы в углах, то есть для электронов испущенных вдоль и против вектора поляризации  $\vartheta_1, \vartheta_2 = 0^\circ, 180^\circ$ . Самой сложной выглядит ФУК для  ${}^3P_2$  конечного состояния, которая имеет два максимума между  $0^\circ$  и  $180^\circ$ .

Параметр угловой анизотропии  $\beta_2^{(1,2)}$  как первого, так и второго фотоэлектрона, будучи определен без совпадений, довольно велик  $\beta_1 \simeq \beta_2 \simeq 1.7$  при энергии фотона 34 эВ. Следовательно, прямое произведение двух угловых распределений (2.24) будет обладать неизотропной ФУК с максимумами по углам. Чтобы определить роль поляризации промежуточного состояния, на рисунке (3.14) представлены расчеты истинных корреляций в соответствии с выражением (3.25) для  $k_i = 2$ . Сравнивая рисунки (3.13) и (3.14), видно, что истинные корреляции почти на порядок меньше, чем обычные. В большинстве случаев истинные корреляции дают положительный вклад, в то время как для  ${}^3P_2$  состояния они отрицательны и довольно велики.

На рисунке (3.15) представлены результаты расчетов ФУК и истинной ФУК (тоже, что 3.13 и 3.14) при ионизации идущей через  $\text{Kr}^+ {}^2P_{1/2}$  промежуточное состояние. Величина истинной ФУК очень мала при 2PDI через  ${}^2P_{1/2}$  промежуточное состояние, на 3-4 порядка меньше, чем ФУК. Форма ФУК одинакова для различных состояний конечного иона, а

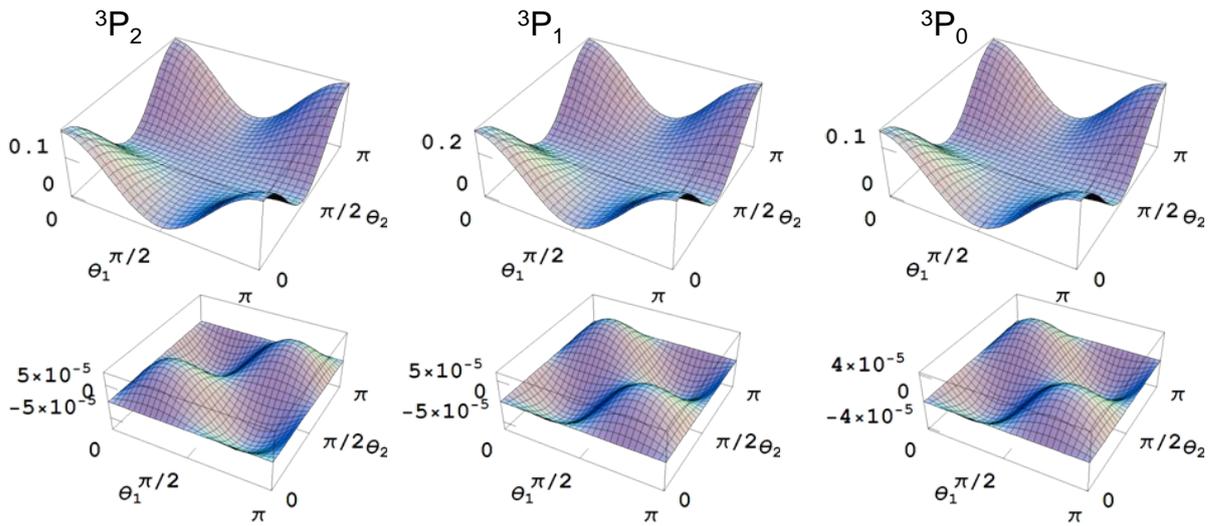


Рис. 3.15: ФУК (верхний ряд) и истинная ФУК (нижний ряд) при 2PDI криптона Kr через  $4p^{5/2}P_{1/2}$ . Параметры импульса и условия наблюдения такие же, как на 3.13.

истинные ФУК крайне просты: два (положительных) максимума и два (отрицательных) минимума в противоположных квадрантах. Если любой из электронов испущен перпендикулярно поляризации излучения, то истинная ФУК обращается в ноль в соответствии с определением произведения гармоник и ограничением  $k_i \leq 1$ .

Рисунок (3.16) иллюстрирует зависимость истинной ФУК при 2PDI в состоянии иона  $^3P_2$  как функцию энергии фотона. Истинная ФУК определяется дифференциальной выстроенностью промежуточного состояния, которая при ионизации валентной  $4p$  оболочки Kr сильно меняется в диапазоне 25 -100 эВ (см рис. 3.1). В этом интервале интегральная выстроенность отрицательна и ее модуль меняется с 0.2 при 25 эВ, приближаясь к 1.0 при 79 эВ, затем снова падает с ростом энергии. Можно было бы ожидать максимальной ФУК в максимуме выстроенности, однако, как было впервые показано в [A32], это не так. Максимальная выстроенность достигается около куперовского минимума, где амплитуда ионизации атома в d-волну близка к нулю, однако именно d-волна отвечает за анизотропию электронной эмиссии. Кроме того, сечение ионизации в окрестности куперовского минимума (79 эВ) резко падает. Поэтому в окрестности куперовского минимума истинные корреляции очень малы (см. рис.3.16d). Напротив, при низких энергиях фотона корреляции существенны

и форма корреляционной функции может быть довольно сложной.

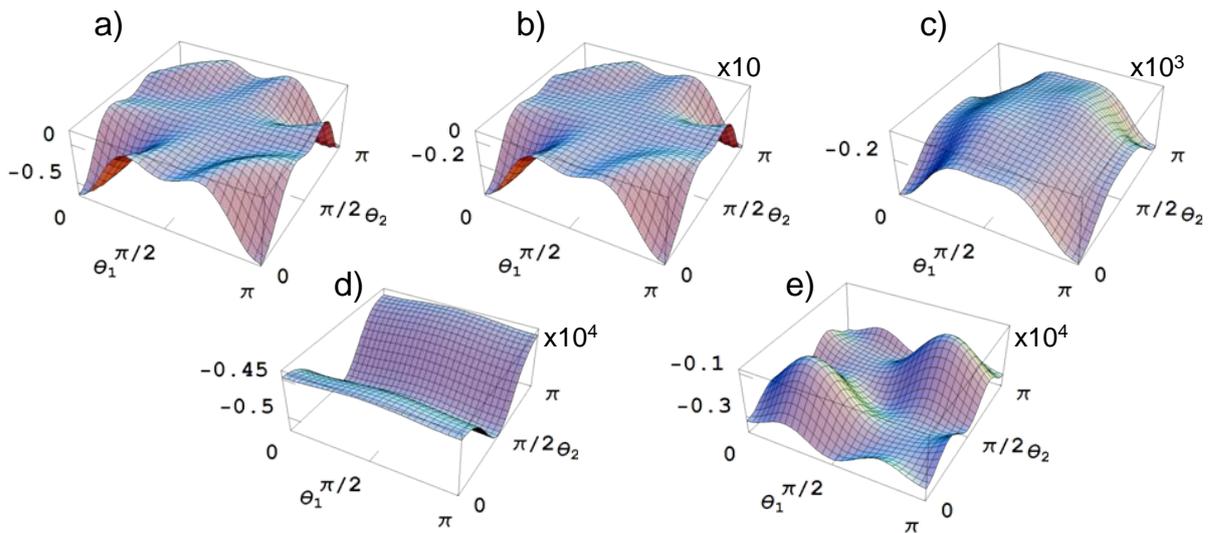


Рис. 3.16: ФУК при 2PDI атома криптона Kr через  $^2P_{3/2}$  of  $Kr^+$  промежуточное состояние в  $^3P_2$  состояние конечного иона при различных энергиях фотона: а) 34.1 эВ; б) 45.0 эВ; в) 65.4 эВ; д) 79.0 эВ; е) 92.6 эВ. Остальные параметры импульса и условия наблюдения такие же, как на 3.13.

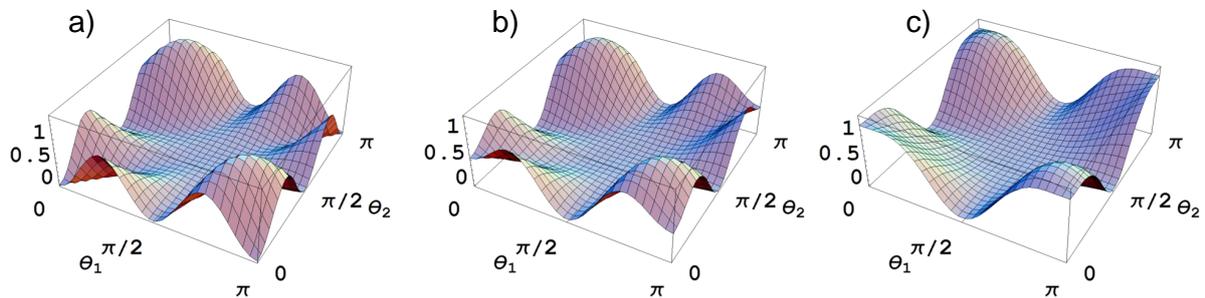


Рис. 3.17: ФУК для 2PDI криптона Kr рассчитанная для различных величин деполаризационного фактора  $h(J, J')$ : (а) - полностью перекрывающиеся подуровни промежуточного иона (LS-связь), (б) - частично перекрывающиеся, (с) - неперекрывающиеся подуровни. Остальные параметры импульса и условия наблюдения такие же, как на 3.13.

Форма ФУК хорошо демонстрирует зависимость вероятности электронной эмиссии от степени когерентности заселения состояний тонкой структуры промежуточного иона. На рис. (3.17) приведен пример ФУК для состояния конечного иона  $Kr^{2+} 4p^4^3P_2$  при различных условиях когерентности. Возможность разрешить состояния иона по полному моменту существует только для некогерентного их заселения, поэтому наблюдаемые были просуммированы по состояниям промежуточного иона.

Как обсуждалось в параграфе 2.2, в рамках предложенного метода, условия когерентности определяются фактором  $h(J, J')$ . Если подуровни промежуточного состояния иона не перекрываются и оно возбуждается некогерентно, недиагональные члены фактора деполаризации обращаются в ноль  $h(1/2, 3/2) = h(3/2, 1/2) = 0$ . Этот случай соответствует кривой **1** на рисунке (2.2). ФУК при этих условиях показана на рис. (3.17с). Видно, что вероятность испускания обоих электронов в направлении поляризации излучения (вдоль оси  $z$ ) ненулевая. Промежуточный случай, когда недиагональные элементы малы, но отличаются от нуля показан на рисунке (3.17b). В другом предельном случае - полного перекрывания подуровней, - который соответствует  $LS$ -связи, все элементы  $h(1/2, 1/2) = h(3/2, 3/2) = h(1/2, 3/2) = h(3/2, 1/2)$  равны. Соответствующая ФУК показана на рис. (3.17a). Здесь вероятность двух электронов быть одновременно испущенным вдоль  $z$  оси или вдоль/напротив обращается в ноль в соответствии с правилами отбора, сформулированным Maulbetsch и Briggs [265]. Последовательная 2PDI является частным случаем атомной ионизации с испусканием двух электронов. Волновая функция двух фотоэлектронов обладает определенными свойствами симметрии, которые в  $LS$ -связи приводят к правилам отбора. Это пример реализации правила **B2** [265], которое утверждает что если электроны испущены в одном или в противоположных направлениях, то есть  $\vartheta_1 = \vartheta_2, \varphi_1 = \varphi_2$  или  $\vartheta_2 = \pi - \vartheta_1, \varphi_2 = \pi + \varphi_1$ , тогда состояние с нечетной суммой четности  $\Pi_p$  и орбитального момента  $L_p$  электронной пары ( $(\Pi_p + L_p)$  - нечетное) не дает вклада в сечение.

Проанализируем особенности ФУК в  $LS$ -связи. Для 2PDI основное состояние  $L_0 = S_0 = 0$  и обладает положительной четностью. Конечное состояние дважды заряженного иона  $A^{2+}$  описывается  $L_f, S_f$  и положительной четностью (два электрона испущены с одной оболочки). Поглощение двух линейно поляризованных дипольных фотонов может привести к состоянию с полным моментом 0 или 2 с нулевой проекцией. Из законов сохранения четности, орбитального момента и спина четность электронной пары положительна, и ее суммарный спин ( $S_p$ ) и угловой момент должны удовлетворять условиям  $S_f = S_p$  и  $\vec{L}_p + \vec{L}_f = \vec{0}$  или  $\vec{2}$ . Проекция полного орбитального момента на ось  $z$  также должна

сохраняться, и в данном случае быть 0. Если электроны испущены параллельно или антипараллельно оси  $z$ , проекция их углового момента равна 0, и следовательно проекция иона тоже. Поскольку  $\vec{L}_p$  и  $\vec{L}_f$  связаны в четный полный момент и имеют нулевые проекции то из свойств коэффициентов Клебша-Гордона  $L_f$  и  $L_p$  должны быть одинаковой четности, и для иона  ${}^3P$  электронная пара должна обладать нечетным суммарным моментом  $L_p = odd$ . Но это запрещено правилом отбора **B2 Maulbetsch-Briggs** [265].

В общем случае функция угловой корреляции может быть довольно сложной, однако она упрощается для некоторых геометрий эксперимента. Например, если один из электронов наблюдается в направлении поляризации фотона ( $z$  оси), угловое распределение второго должно обладать аксиальной симметрией относительно этого направления; компонента тензора поляризации, определяющая ориентацию промежуточного состояния, исчезает, но оно может быть выстроено  $J_i \geq 1$ . Другая важная геометрия реализуется, когда оба электрона наблюдаются в плоскости перпендикулярной поляризации фотона ( $\vartheta_1 = \vartheta_2 = \pi/2$ ). В этом случае угловое распределение зависит только от относительного угла  $\varphi_2 - \varphi_1$ . Любая анизотропия, наблюдаемая в этой геометрии, указывает на присутствие истинных корреляций, однако отсутствие модуляции не означает отсутствия корреляций.

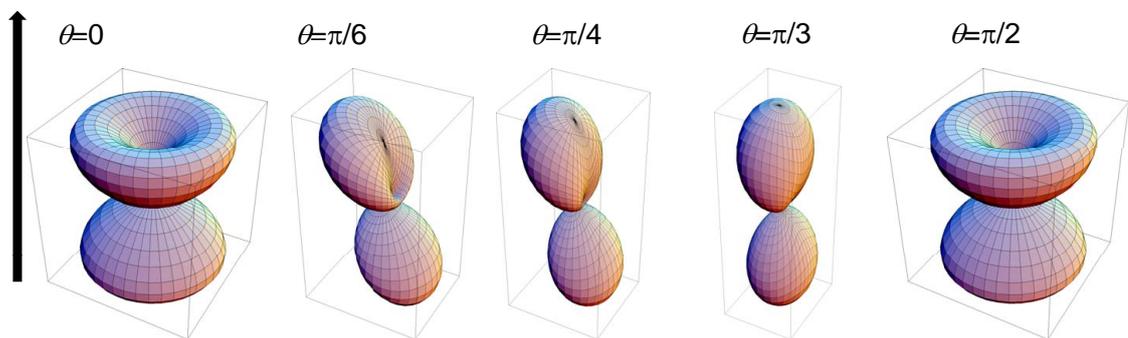


Рис. 3.18: Угловое распределение второго фотоэлектрона при условии, что первый испущен под определенным углом  $\theta$ . Состояние конечного иона  $4p^4{}^3P_2$ . Параметры излучения такие же, как на 3.13.

На первый взгляд, если первый (один) из электронов наблюдается в

направлении, перпендикулярном поляризации пучка, угловое распределение второго должно быть несимметричным. Однако расчеты для 2PDI валентных  $np$  оболочек показывают обратное (рис. 3.18). Чтобы понять это неожиданное восстановление симметрии, рассмотрим закон сохранения проекции углового момента. Если ионизируется  $np$  оболочка, то момент однократно заряженного иона  $L_i = 1$ . Фотоэлектрон, испущенный в направлении перпендикулярном поляризации, обладающий четным орбитальным моментом ( $s$  или  $d$ ), должен иметь четную проекцию последнего  $m_l$ , которая при этом не может быть больше 1, так как полная проекция 0, а момент иона 1. То есть проекция электрона должна быть  $m_l = 0$ , и соответствующая волновая функция обладает аксиальной симметрией. Эти рассуждения будут неприменимы, если 2PDI происходит с  $d$  (или любой  $nl > 2$ )-оболочки.

Угловое распределение второго электрона содержит члены, пропорциональные поляризации иона, а она обращается в ноль для некоторых углов вылета первого электрона (2.13). Например, в простейшем случае промежуточного состояния с  $J_i = 1/2$ , которое может быть только ориентированно ( $\rho_{11} \neq 0$ ), и из соображений симметрии ясно, что ориентация должна быть направлена перпендикулярно плоскости  $xz$  (плоскости, содержащей поляризацию излучения и направление вылета первого электрона). Ориентация обращается в ноль для  $\vartheta_1 = n\frac{\pi}{2}$  ( $n = 0, 1, 2$ ) поскольку при этих условиях нет смысла во вращении системы (левое и правое вращение направления электронной эмиссии относительно поляризации излучения эквивалентны). Для этих углов истинная корреляционная функция исчезает. Для данного частного случая предпочтительная геометрия  $\vartheta_1, \vartheta_2 = \pi/4$  или  $3\pi/4$ , и  $\varphi_2 = \pi/2$  и  $3\pi/2$ .

В заключение приведем сравнение ФУК для различных инертных газов с выходом за пределы дипольного приближения. Рисунок (3.19) демонстрирует ФУК для 2PDI валентных оболочек  $np$  неона, аргона и криптона полем круговой поляризации. Результаты для состояния конечного иона  $np^{41}D$  не показаны, так как ФУК в этом случае примерно на порядок меньше. Оба электрона наблюдаются в одной плоскости, содержащей пучок фотонов ( $\varphi_1 = \varphi_2 = 0$ ). Форма ФУК, представленная на (3.19(a) и (b)) для неона, наблюдается для всех инертных газов при высокой

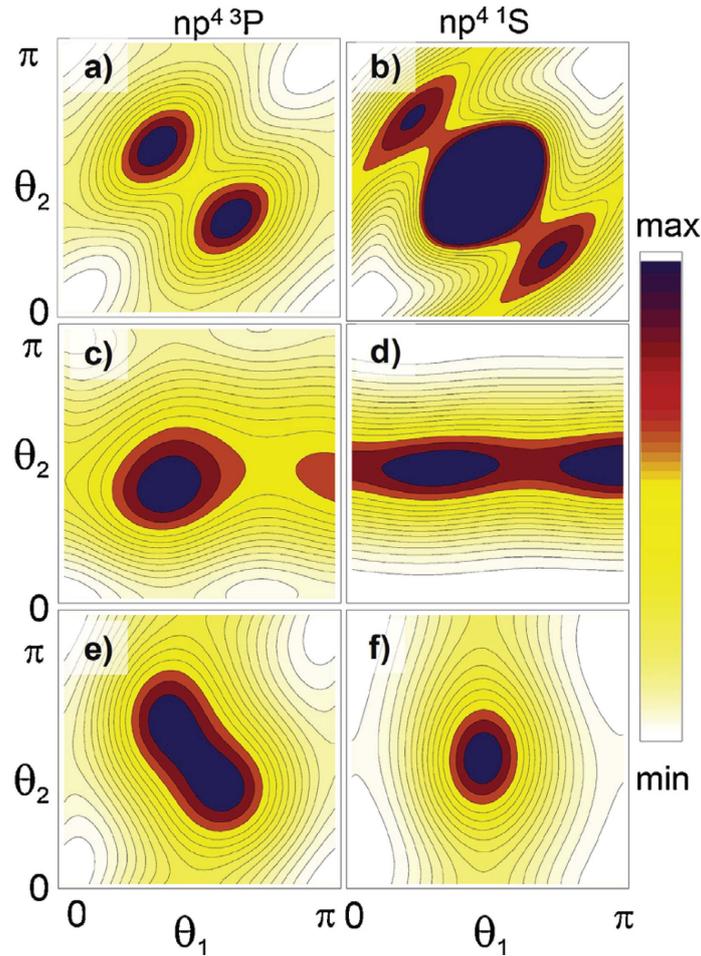


Рис. 3.19: ФУК в 2PDI валентной пр оболочки инертных газов в конечном  $np^4 3P$  (левый столбец) и  $1S$  (правый столбец) состояния конечного дважды заряженного иона полем круговой поляризации. Электроны наблюдаются в одной плоскости, компланарной с фотонным пучком. Углы  $\vartheta_{1,2}$  отсчитываются от направления распространения. (a) и (b): Ne,  $E = 320$  эВ; (c) и (d) Ar,  $E = 50$  эВ; (e) и (f) Kr,  $E = 60$  эВ. Шкала линейна и отличается для различных панелей.

энергии фотонов (больше 100 эВ) когда непрерывный спектр можно считать бесструктурным, а недипольные эффекты еще не слишком велики (ниже 1-2 КэВ). Ясно видно, что ФУК симметрична относительно диагонали  $\vartheta_1 = \vartheta_2$  для 2PDI неона (3.19(a) и (b)). Симметрия относительно этой диагонали отражает симметрию относительно замены перестановки фотоэлектронов (3.23 и положение 3). Симметрия относительно другой диагонали отражает симметрию вдоль/напротив направления распространения излучения, то есть указывает на справедливость дипольного приближения. Симметрия относительно перестановки электронов нарушается в окрестности

куперовского минимума одной из ступеней, когда амплитуда ионизации в  $d$ -волну проходит через ноль, например для аргона (Рис. 3.19(c) и (d) и 3.19(e) и (f) для криптона). Для энергий фотона выше 70 эВ симметрия восстанавливается. Асимметрия относительно другой диагонали  $\vartheta_1 = \pi - \vartheta_2$  (асимметрия вперед/назад) указывает на существенный вклад недипольных поправок в этой области энергии. Надо отметить, что круговая поляризация для иллюстрации недипольных эффектов выбрана неслучайно: при 2PDI полем круговой поляризации в состояние конечного иона  $np^{41}S$  и  $np^{43}P_{1,0}$  один из электронов обязательно испущен в  $d$ -волну, следовательно, есть область энергии (Куперовский минимум), где роль недипольных эффектов подчеркнута.

Измерения угловых корреляций крайне ресурсоемки, и для 2PDI были выполнены только дважды [A25], [A9] (оба исследования опубликованы при соавторстве диссертанта). На рис. 3.20 представлен результат первого в мире измерения ФУК при 2PDI атома неона, и результат соответствующих расчетов. Эксперимент был одним из первых, выполненных на ЛСЭ FLASH. Измерения выполнены при энергии фотонов  $\omega = 44$  эВ, которая позволяет наблюдать ионизацию в  $2p^{43}P$  состояние, но каналы ионизации в  $2p^{41}D, S$  еще закрыты.

### 3.5 Последовательная тройная трехфотонная ионизация

Как упоминалось во введении, двойной двухфотонной ионизацией образование кратных ионов не ограничивается. Однако измерение дифференциальных характеристик фотоэлектронов становится все более затруднительным с каждой следующей ступенью кратной ионизации. С одной стороны, чтобы эффективно наблюдать образование высокозарядных ионов необходима высокая интенсивность лазерного импульса, а с другой - увеличение интенсивности увеличивает вероятность прямых многофотонных процессов, в том числе из внутренних оболочек, затрудняя интерпретацию спектров. Поэтому в диссертации будет рассмотрен только процесс трехфотонной тройной ионизации (ЗРТИ)  $2s$  и  $2p$  оболочек атома неона, так как это один из немногих случаев, для которого измерены

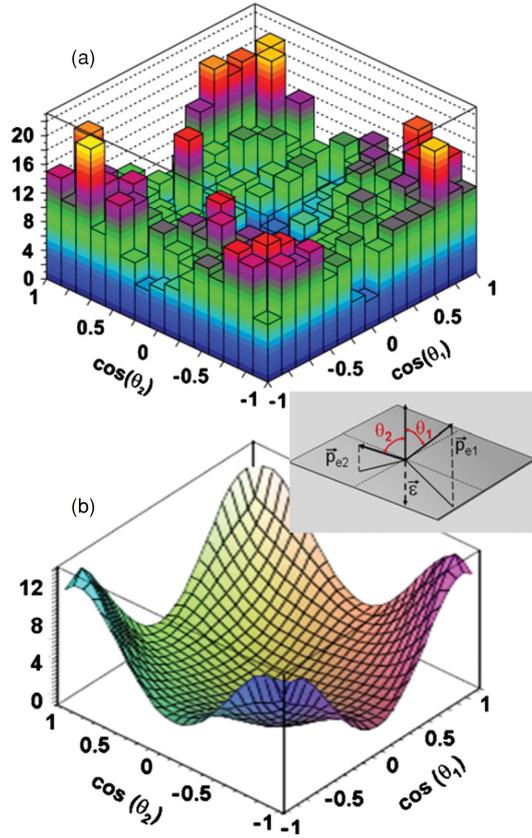


Рис. 3.20: Экспериментальная и теоретическая ФУК (произвольные единицы) в 2PDI неона при  $\omega = 44$  эВ [A25]. В соответствии с разрешающей способностью эксперимента, теоретические результаты просуммированы по тонкой структуре конечного  $2p^{43}P_{2,1,0}$  и промежуточного  $2p^{52}P_{3/2,1/2}$  ионов.

угловые распределения [266]. Релаксация состояний неона с вакансией на 2s-оболочке происходит за счет флуоресценции, и время их жизни велико по сравнению с длительностью импульсов ЛСЭ. Поэтому для тройной трехфотонной ионизации атома неона важны процессы, инициированные ионизацией внутренней 2s-оболочки.

Первые две ступени ЗРТИ неона (см. рис. 3.1) немного отличаются от (2.11) и (2.12), поскольку в процессе может участвовать и 2s оболочка. На первой ступени фотон ионизирует атом, в результате чего возникает однократно заряженный ион  $Ne^+(\xi_i J_{i_1})$  и фотоэлектрон  $e_1$

$$\omega_1 + Ne(2s^2 2p^6 {}^1S) \rightarrow Ne^+(2s^n 2p^m {}^2L_{i_1}) + e_1; \quad n + m = 7; \quad (3.30)$$

на второй ступени другой фотон из того же импульса ионизирует ион, образуя

ион  $\text{Ne}^{2+}(\xi_{i_2} J_{i_2})$  и второй фотоэлектрон  $e_2$ ,

$$\omega_2 + \text{Ne}^+ (2s^n 2p^{m^2} L_{i_1}) \rightarrow \text{Ne}^{2+} (2s^{n'} 2p^{m'} 2S_{i_2+1} L_{i_2}) + e_2; n' + m' = 6; \quad (3.31)$$

и, наконец, происходит третья ступень ионизации, и испускание третьего электрона  $e_3$

$$\omega_3 + \text{Ne}^{2+} (2s^{n'} 2p^{m'} 2S_{i_2+1} L_{i_2}) \rightarrow \text{Ne}^{3+} (2s^{n''} 2p^{m''} 2S_{i_3+1} L_{i_3}) + e_3; n'' + m'' = 5. \quad (3.32)$$

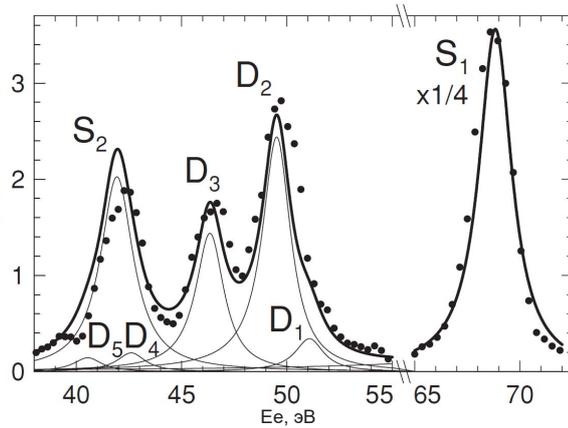


Рис. 3.21: Спектр фотоэлектронов при ионизации неона фотонами с энергией 90.5 эВ. Область преимущественно двукратной ионизации.

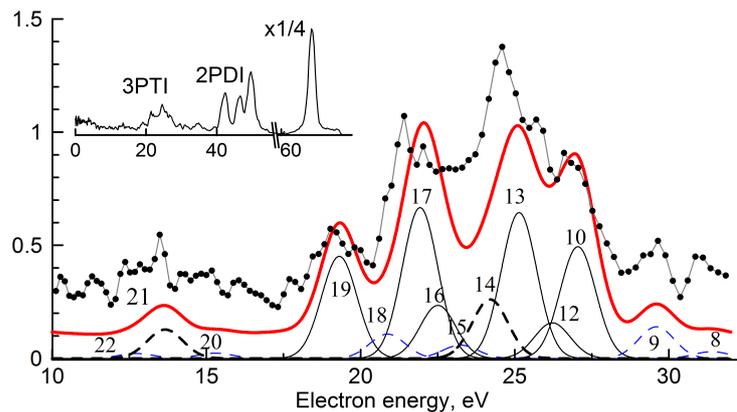


Рис. 3.22: Спектр фотоэлектронов при ионизации неона фотонами с энергией 90.5 эВ. Область преимущественно трехкратной ионизации.

Большое количество путей ионизации, определяемое термами начальных и конечных состояний ионов, затрудняет интерпретацию спектров. На рисунках (3.21) и (3.22) представлены спектры фотоэлектронов в областях,

где доминирует 2PDI и ЗРТИ, соответственно. Интерпретация фотоэлектронных линий, вместе с теоретическими и экспериментальными параметрами угловой анизотропии приведена в таблице (3.1). Расчет параметров угловой анизотропии проводился аналогично изложенному в параграфе 3.1. Статистический тензор однократно заряженного иона  $\text{Ne}^2$  при условии, что первый электрон наблюдается под некоторым углом  $\{\vartheta_1, \varphi_1\}$  (2.13) влияет на аналогичный статистический тензор дважды заряженного иона. В электрическом дипольном приближении для двукратного иона  $\text{Ne}^{2+}$ :

$$\begin{aligned} \rho_{k_{i_2} q_{i_2}}(J_{i_2}, J'_{i_2}; \vartheta_2, \varphi_2) &= \frac{\pi \omega_2}{c J_i^2} \sum_{\hat{k}_{i_2} \hat{k}_2 \hat{k}_i \hat{k}_{\gamma_2}} \hat{k}_{i_2} \hat{k}_2 \hat{k}_i \hat{k}_{\gamma_2} (k_{i_2} q_{i_2}, k_2 q_2 | K_2 Q_2) (k_i q_i, k_{\gamma_2} q_{\gamma_2} | K_2 Q_2) \\ &\times \rho_{k_i q_i}(J_i, J'_i) \rho_{k_{\gamma_2} q_{\gamma_2}}^{(\gamma_2)} \begin{Bmatrix} J_i & 1 & J_2 \\ J_i & 1 & J'_2 \\ k_i & k_{\gamma_2} & k_2 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} J_i & j_1 & J_1 \\ J_i & j'_1 & J'_1 \\ k_i & k_1 & k_{\gamma_1} \end{Bmatrix} \\ &\times D_{J_i, J_2} D_{J_i, J'_2}^* \varepsilon_{k_2 q_2}^*(j_2, j'_2), \end{aligned} \quad (3.33)$$

а функция угловой корреляции трех электронов определяется подобно (2.18):

$$\begin{aligned} W(J_f; \vartheta_1, \varphi_1, \vartheta_2, \varphi_2, \vartheta_3, \varphi_3) &= \frac{\pi \omega_3}{c} \sum_{\substack{k_{i_2} q_{i_2} k_{\gamma_3} q_{\gamma_3} \\ J_{i_2} J'_{i_2}}} \hat{k}_{i_2} \hat{k}_{\gamma_3} (k_{i_2} q_{i_2}, k_{\gamma_3} q_{\gamma_3} | k_3 q_3) \\ &\times \rho_{k_{i_2} q_{i_2}}(J_{i_2}; \vartheta_1, \varphi_1; \vartheta_2, \varphi_2) \rho_{k_{\gamma_3} q_{\gamma_3}}^{(\gamma_3)} \\ &\times \begin{Bmatrix} J_{i_2} & 1 & J_3 \\ J'_{i_2} & 1 & J'_3 \\ k_{i_2} & k_{\gamma_3} & k_3 \end{Bmatrix} D_{J_{i_2}, J_3} D_{J_{i_2}, J'_3}^* \varepsilon_{k_3 q_3}^*(j_3, j'_3) \end{aligned} \quad (3.34)$$

Параметры угловой анизотропии  $n$ -ого электрона определяются интегрированием (3.34) по углам испускания остальных. Важно отметить, что несмотря на возбуждение внутренней 2s оболочки, метод МСНФ остается применимым для описания фотоионизации неона, так как было показано [267], что влияние 2p оболочки за счет электронных корреляций на возбуждение 2s мало.

Как видно из таблицы (3.1) и рисунков (3.21)-(3.22) электроны,

испущенные на разных ступенях ионизации, могут иметь одинаковые энергии. В то время как относительный вклад разных ветвей одной ступени легко рассчитать, относительный вклад разных ступеней не может быть определен *a priori*, так как он зависит от интенсивности излучения, плотности газовой мишени, ее однородности и многих других деталей постановки эксперимента. Однако можно использовать некоторые хорошо выделенные пики для нормировки. Например нормировав на экспериментальное значение пики  $S_1$  и  $D_2$ , величина пиков  $S_2$  и  $D_n$  (см. рис. 3.21) определяется автоматически. Зная вес каждой ветки  $M_{NP}(E_e)$  и ее параметр анизотропии  $\beta_{NP}(E_e)$ , в свою очередь легко определить параметр анизотропии, соответствующий измеренном экспериментально как взвешенное среднее  $\sum_{NP} M_{NP}(E_e)\beta_{NP}(E_e) / \sum_{NP} M_{NP}(E_e)$ .

Таблица 3.1: Интерпретация фотоэлектронных пиков и соответствующий параметр угловой анизотропии. Экспериментальные данные из [A19] и частое сообщение. Экспериментально энергия ( $E_{kin}^{exp}$ ) определяется с точностью не выше 1 эВ, точность измерения параметров угловой анизотропии  $\beta_2$  и  $\beta_4$  порядка 10%.

$E_{kin}^{exp}$		Процесс	N	Type	$E_{kin}$	$\beta_2$	$\beta_4$	$\beta_2$	$\beta_4$
эВ	нач.								
69.0	Ne $2p^6$	Ne <sup>+</sup> $2p^5$	S1 <sup>!</sup>	SI	68.9	1.41	0.00	1.41	0.00
49.5	Ne <sup>+</sup> $2s2p^6$	Ne <sup>2+</sup> $2s2p^{53}P$	D1	2PDI	51.1	1.30	0.08	2.00	0.00
	Ne <sup>+</sup> $2p^5$	Ne <sup>2+</sup> $2p^{43}P$	D2 <sup>!</sup>	2PDI	49.5			1.37	-0.05
46.4	Ne <sup>+</sup> $2p^5$	Ne <sup>2+</sup> $2p^{41}D$	D3 <sup>!</sup>	2PDI	46.4	1.28	0.13	1.41	0.01
42.0	Ne <sup>+</sup> $2p^5$	Ne <sup>2+</sup> $2p^{41}S$	D5 <sup>!</sup>	2PDI	42.7	1.91	0.16	1.41	0.11
	Ne $2s^22p^6$	Ne <sup>+</sup> $2s2p^6$	S2	SI	42.1			2.00	0.00
35.5	Ne $2p^6$	Ne <sup>+</sup> ( $2p^{41}D$ ) $3p^2P$	7	SI	34.8	1.39	0.11		
30.7	Ne <sup>2+</sup> $2s2p^{51}P$	Ne <sup>3+</sup> $2s2p^{42}D$	8	3PTI	31.4	1.38	0.12	1.43	0.01
	Ne <sup>2+</sup> $2s2p^{53}P$	Ne <sup>3+</sup> $2s2p^{44}D$	9	3PTI	29.6			1.38	0.00
27.1	Ne <sup>2+</sup> $2p^{43}P$	Ne <sup>3+</sup> $2p^{34}S$	10 <sup>!</sup>	3PTI	27.1	1.35	0.05	1.35	-0.05
	Ne <sup>2+</sup> $2s^02p^6$	Ne <sup>3+</sup> $2s^02p^{52}P$	11	3PTI	26.5			1.30	0.00
	Ne <sup>2+</sup> $2p^{41}S$	Ne <sup>3+</sup> $2p^{32}P$	12 <sup>!</sup>	3PTI	26.3			1.3	0.00
25.2	Ne <sup>2+</sup> $2p^{41}D$	Ne <sup>3+</sup> $2p^{32}D$	13 <sup>!</sup>	3PTI	25.2	1.29	0.05	1.25	-0.19
	Ne <sup>+</sup> $2s^22p^5$	Ne <sup>2+</sup> $2s2p^{53}P$	14	2PDI	24.2			2.00	0.00
22.0	Ne <sup>2+</sup> $2s2p^{51}P$	Ne <sup>3+</sup> $2s2p^{42}P$	15	3PTI	23.3	1.31	-0.04	1.30	-0.07
	Ne <sup>2+</sup> $2p^{41}D$	Ne <sup>3+</sup> $2p^{32}P$	16 <sup>!</sup>	3PTI	22.6			1.40	0.18
	Ne <sup>2+</sup> $2p^{43}P$	Ne <sup>3+</sup> $2p^{32}D$	17 <sup>!</sup>	3PTI	22.1			1.30	0.00
	Ne <sup>2+</sup> $2s2p^{53}P$	Ne <sup>3+</sup> $2s2p^{42}D$	18	3PTI	20.9			1.27	0.00
19.4	Ne <sup>2+</sup> $2p^{43}P$	Ne <sup>3+</sup> $2p^{32}P$	19 <sup>!</sup>	3PTI	19.4	0.89	-0.14	1.37	0.02
13.5	Ne <sup>2+</sup> $2s2p^{53}P$	Ne <sup>3+</sup> $2s2p^{42}S$	20	3PTI	15.3	0.78	-0.03	1.27	0.01
	Ne <sup>+</sup> $2s^22p^5$	Ne <sup>2+</sup> $2s2p^{51}P$	21	2PDI	13.7			2.00	0.00
	Ne <sup>+</sup> $2s^22p^{53}P$	Ne <sup>2+</sup> $2s2p^{42}P$	22	3PTI	12.8			1.19	0.00

<sup>!</sup>фотоионизации валентной 2p-оболочки, доминирующая в спектре.

Вышеописанная проблема случайных совпадений фотоэлектронных

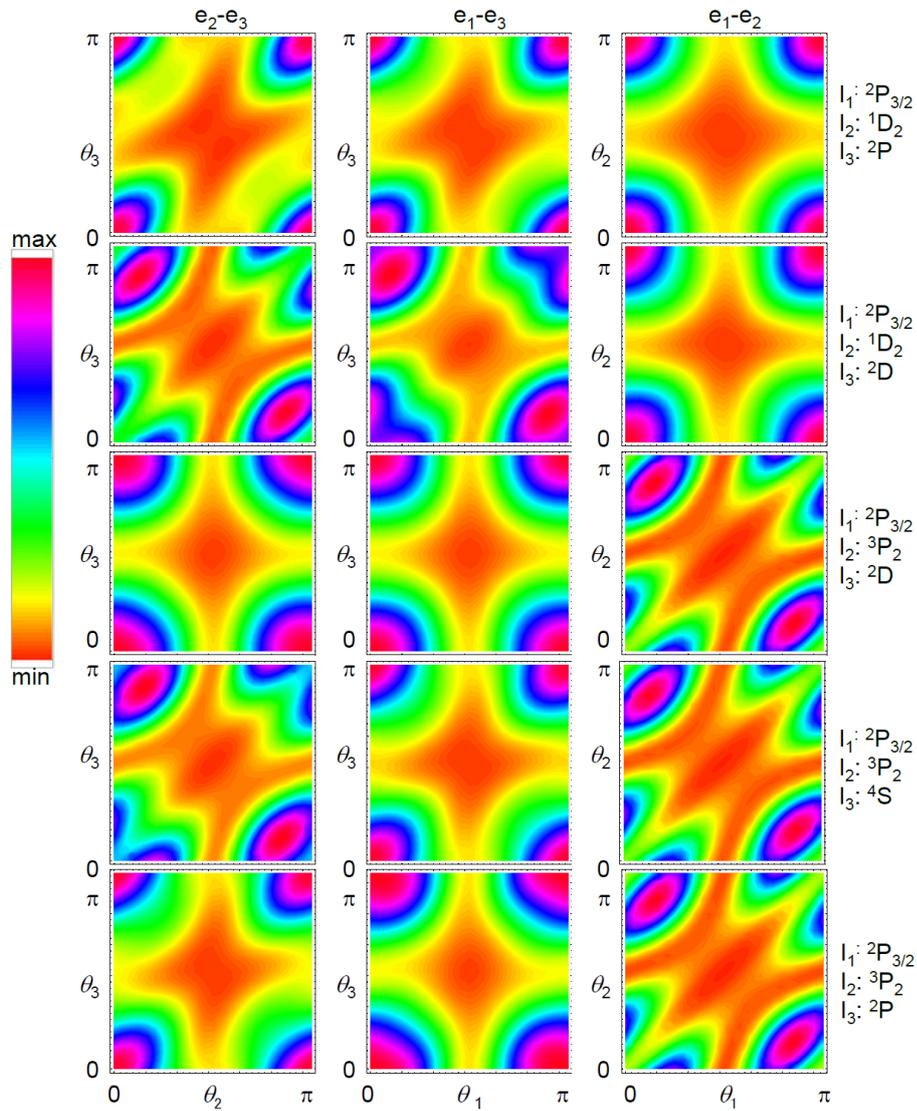


Рис. 3.23: Функция угловой корреляции пар фотоэлектронов в процессе ЗРТИ:  $e_2 - e_3$  - первый столбец,  $e_1 - e_3$  - второй,  $e_1 - e_2$  - третий. Строки соответствуют разным путям ионизации: состояния  $\text{Ne}^+(2p^5)$ ,  $\text{Ne}^{2+}(2p^4)$ , и  $\text{Ne}^{3+}(2p^3)$  отмечены как I1, I2, и I3, соответственно

пику по энергии могла бы быть разрешена измерением ФУК электронов, так как некоторые ветки исключают эмиссию электронов в определенных направлениях (3.4). К сожалению, на настоящий момент измерение угловых корреляций для трехфотонных последовательных процессов не было реализовано. Рисунок (3.23) представляет расчеты ФУК различных пар электронов в процессе ЗРТИ. Как и ранее, предполагается, что пара электронов наблюдается в одной плоскости  $\varphi_i = \varphi_j = 0$ . ФУК  $e_1 - e_2$  пары (правая колонка) подобна ФУК при 2PDI криптона (3.13 и рис. 6 в [268]) и близки к измеренным для 2PDI неона (рис. 3 в [268] учитывая, что здесь

тонкая структура промежуточного иона разрешается. Истинные корреляции обнаруживают себя в отклонении от крестообразной формы с максимумами по углам и минимумом в центре (такой, как для  $e_1 - e_2$  для  $\text{Ne}^{2+}2p^{41}D$ ). Как и в криптоне, истинные корреляции  $e_1 - e_2$  для  $2p^{41}D$  терма иона  $\text{Ne}^{2+}$  невелики, что обусловлено малой ролью поляризации для данного терма (см. 3.20). Интересно, что в то время как самое яркое проявление поляризации для  $e_1 - e_2$  ФУК (правый столбец) наблюдается, если в процессе участвует  $\text{Ne}^{2+}2p^{43}P_2$  ион (три нижних строки), для ФУК  $e_1 - e_3$  (средний столбец) истинные корреляции, напротив, крайне малы. Особенности ФУК  $e_2 - e_3$  электронов (левый столбец), как испущенных на смежных ступенях, могут быть интерпретированы с использованием того же коэффициента, как и в (3.21). Именно, величина  $\left\{ \begin{matrix} L_{i_2} & L_{i_2} & k \\ 1 & 1 & L_{i_3} \end{matrix} \right\}$  определяет, что истинные корреляции для  ${}^2P \rightarrow {}^2D$  составляют 1/10 от  ${}^2P \rightarrow {}^2D$ ; вклад истинных корреляций в ФУК. Для остальных ветвей сопоставим и имеет противоположный знак для  $\text{Ne}^{3+}2p^{32}D$  и  $\text{Ne}^{3+}2p^2P$ . Все эти особенности видны на рис. 3.23.

Как и в 2PDI параметры угловой анизотропии, полученные из ФУК (3.34), отличаются от аналогичных в однофотонной ионизации, так как подразумевается, что состояние конечного иона наблюдается. Для неона это отличие не слишком велико, вследствие малой поляризации ионов (см. таблицу 3.2). Тем не менее для ветви, проходящей через  $2p^{41}D$  ион, наблюдение конечного трижды заряженного иона  $\text{Ne}^{3+}$  может даже изменить знак  $\beta_4^1$  электрона, наблюдаемого на первой ступени.

Таблица 3.2: Параметры угловой анизотропии  $\beta_k^1$  в (3.34) первого шага ионизации в ЗРТИ ионизации.

Ветвь ионизации	$\beta_2^1$	$\beta_4^1$
$\text{Ne } 2p^6 \Rightarrow \text{Ne}^+ 2p^{52}P_{3/2} \Rightarrow \text{Ne}^{2+} 2p^{43}P_2 \Rightarrow \text{Ne}^{3+} 2p^{34}S$	1.31	-0.12
$\text{Ne } 2p^6 \Rightarrow \text{Ne}^+ 2p^{52}P_{3/2} \Rightarrow \text{Ne}^{2+} 2p^{41}D_2 \Rightarrow \text{Ne}^{3+} 2p^{32}D$	1.34	-0.05
$\text{Ne } 2p^6 \Rightarrow \text{Ne}^+ 2p^{52}P_{3/2} \Rightarrow \text{Ne}^{2+} 2p^{41}D_2 \Rightarrow \text{Ne}^{3+} 2p^{32}P$	1.38	0.08
$\text{Ne } 2p^6 \Rightarrow \text{Ne}^+ 2p^{52}P_{3/2} \Rightarrow \text{Ne}^{2+} 2p^{43}P_2 \Rightarrow \text{Ne}^{3+} 2p^{32}D$	1.29	-0.16
$\text{Ne } 2p^6 \Rightarrow \text{Ne}^+ 2p^{52}P_{3/2} \Rightarrow \text{Ne}^{2+} 2p^{43}P_2 \Rightarrow \text{Ne}^{3+} 2p^{32}P$	1.29	-0.18

Спектры фотоэлектронов, представленные на рис. 3.21-3.22 наглядно

демонстрируют проблему, возникающую при их интерпретации, так как фотоэлектроны, испущенные при ионизации субвалентной  $ns$  оболочки иона с зарядом  $z$  перекрываются с фотоэлектронами испущенными при ионизации валентной оболочки  $np$  иона с зарядом  $z + 1$ . Соотношение этих линий определяется динамическими параметрами излучения, в первую очередь интенсивностью и длительностью, но также и поляризацией. Преобразование базовых уравнений (2.7) в динамическую форму имеет вид:

$$\begin{aligned} \frac{d\mathcal{P}_{k_a 0}(J_a)}{dt} &= j(t) \sum_{k_\gamma b k_b} S[k_b, k_\gamma, k_a] \rho_{k_b 0}(J_b) \\ &- j(t) \hat{J}_a \sum_{k'_a k''_a k_\gamma} (-1)^{k'_a} \hat{k}_a \hat{k}'_a (k_a 0, k'_a 0 | k''_a 0) \left\{ \begin{matrix} k_a & k'_a & k''_a \\ J_a & J_a & J_a \end{matrix} \right\} S[k'_a, k_\gamma, 0] \rho_{k''_a 0}(J_a). \end{aligned} \quad (3.35)$$

где  $j(t)$ -плотность потока падающих фотонов, и введен размерный динамический параметр, связанный с обычным размерным множителем:

$$\begin{aligned} S[k_i, k_\gamma, k_f] &= 4\pi^2 \omega / c \rho_{k_\gamma 0} B[k_i, k_\gamma, k_f]; \\ B[k_i, k_\gamma, k_f] &= \hat{k}_i \hat{k}_\gamma (k_i 0, k_\gamma 0 | k_f 0) \frac{\hat{J}_f}{\hat{J}_i} (-1)^{J_f + k_f} \\ &\sum_{j J J'} \hat{J} \hat{J}' (-1)^{J' + j} \left\{ \begin{matrix} J_f & J_f & k_f \\ J & J' & j \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} J_i & 1 & J \\ J_i & 1 & J \\ k_i & k_\gamma & k_f \end{matrix} \right\} \\ &\langle (J_f j) J || \hat{D} || J_i \rangle \langle (J_f j) J' || \hat{D} || J_i \rangle^*. \end{aligned} \quad (3.37)$$

Параметр  $S[0, 0, 0]$  - это сечение ионизации неполяризованного состояния  $J_i$  в ион  $J_f$ .

В уравнениях эволюции статистических тензоров (3.35) тензор  $\mathcal{P}$  перенормирован таким образом, что  $\mathcal{P}_{00}(J_a) = 1$  и  $\rho_{00}(J_a) = 1/\hat{J}_a$ , что позволяет рассматривать статистический тензор нулевого ранга как заселенность состояния в долях, а их сумма  $\sum_a \mathcal{P}_{00}(J_a) = 1$ .

На рисунке 3.24 приведены примеры спектров ЗРТИ атома криптона для интенсивного импульса с плотностью фотонов  $1000 \text{ ph}/\text{A}^2$  при энергиях фотонов близких (65 эВ) и практически равных (78 эВ) энергии

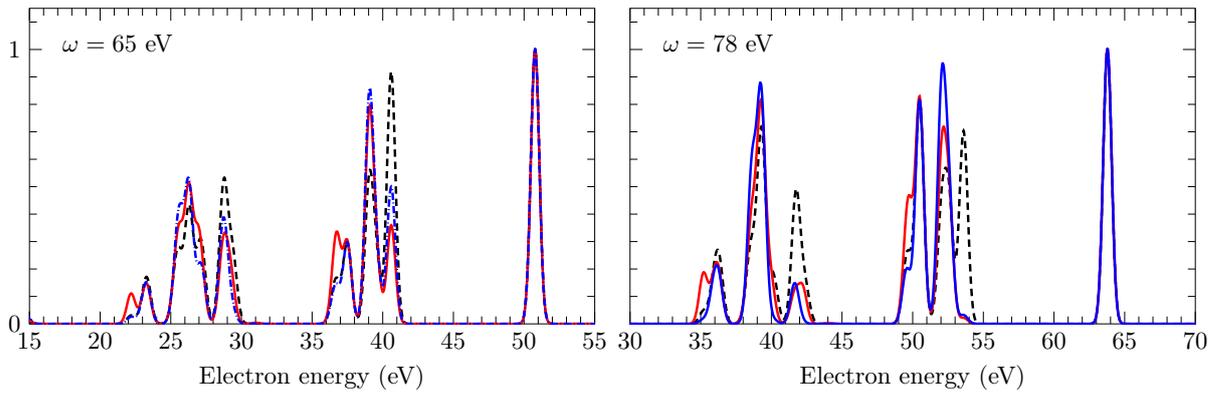


Рис. 3.24: Спектры ЗРП атома криптона неполяризованным полем (черная линия), полем линейной и круговой поляризации (красная и синяя линии, соответственно). Флюенс - число фотонов в пучке -  $1000 \text{ ph}/\text{Å}^2$ .

куперовского минимума. Рассмотрена ионизация неполяризованным полем, полем линейной и круговой поляризации. Самая высокоэнергетическая линия соответствует ионизации валентной оболочки атома  $4p$ , следующая группа - ионизация валентной оболочки иона  $\text{Kr}^+(4p^5^2P)$  и субвалентной  $4s$  оболочки атома, и наконец нижняя по энергии группа - ионизация валентной оболочки иона криптона  $\text{Kr}^{2+}(4p^4^3P)$ ,  $\text{Kr}^{2+}(4p^4^1D)$ ,  $\text{Kr}^{2+}(4p^4^1S)$  или субвалентной оболочки  $\text{Kr}^+$ . Видно, что поляризация излучения существенно перераспределяет линии фотоэлектронных спектров, линии, связанные с термами  $4p^4^3P$  (41 и 54 эВ на левой и правой панели рис. 3.24) и  $4p^3^2,4P$  существенно подавляются, а линии, соответствующие ионизации субвалентной оболочки значительно усиливаются.

## 4 Роль автоионизационных состояний в последовательной кратной ионизации

В данной главе используются материалы, опубликованные в статьях [A2],[A3], [A5], [A9], [A11],[A22], [A24]

Если на первой и/или второй ступени последовательной кратной ионизации возбуждается автоионизационное состояние, то выражения главы 2.1 (2.13 -2.25) остаются справедливыми, при условии, что приведенный матричный элемент теперь учитывает интерференцию квазидискретного состояния с сопряженным континуумом. Интерференция между автоионизационными амплитудами  $\mathcal{A}_{\ell j J} = \langle \xi_f J_f \ell j J \| \hat{V} \| J \rangle$  и амплитудами прямой фотоионизации  $D_{J_i, \ell j J} = \langle \xi_f J_f \ell j J \| \hat{D} \| \xi_i J_i \rangle$  учитывается заменой матричных элементов на

$$\mathcal{D}_{J_i, J_f \ell j J} = \left( \sum_{\ell' j' J'} D_{J_i, \ell' j' J'} \frac{\mathcal{A}_{\ell j J} \mathcal{A}_{\ell' j' J'}}{\sum_{\ell'' j'' J''} |\mathcal{A}_{\ell'' j'' J''}|^2} \frac{q - i}{\varepsilon + i} + D_{J_i, \ell j J} \right), \quad (4.1)$$

где  $q$  - параметр Фано,  $\varepsilon = 2 \frac{E - E_r}{\Gamma_r}$  - отстройка энергии от резонансной, выраженная в единицах полуширины [175]. Расчет амплитуд автоионизации и фотоионизации в подобных условиях является крайне нетривиальной задачей и требует смешивания большого числа конфигураций, индивидуальных в каждом конкретном случае. Вдали от резонанса амплитуда (4.1) переходит в амплитуду прямой ионизации ( $\varepsilon \rightarrow \pm \infty$ ):  $\mathcal{D}_{J_i, \ell j J} \rightarrow D_{J_i, \ell j J}$ .

Присутствие автоионизационных состояний в процессе ионизации приводит к тому, что некоторые каналы усиливаются или подавляются, причем это изменение может происходить в очень узком диапазоне энергий. Приближение  $LS$ -связи раздела 3.2 и, тем более, модель Купера-Заре раздела 3.3, сформулированные в предыдущей главе, оказываются, таким образом, неприменимыми.

В однократных ионах инертных газов автоионизационные состояния группируются по энергии следующим образом: при энергии чуть выше (несколько эВ) нижнего порога ионизации иона  $ns^2np^{43}P_2$  расположены ридберговские автоионизационные состояния вида  $ns^2np^{41}Dnl$  и  $ns^2np^{41}Snl$

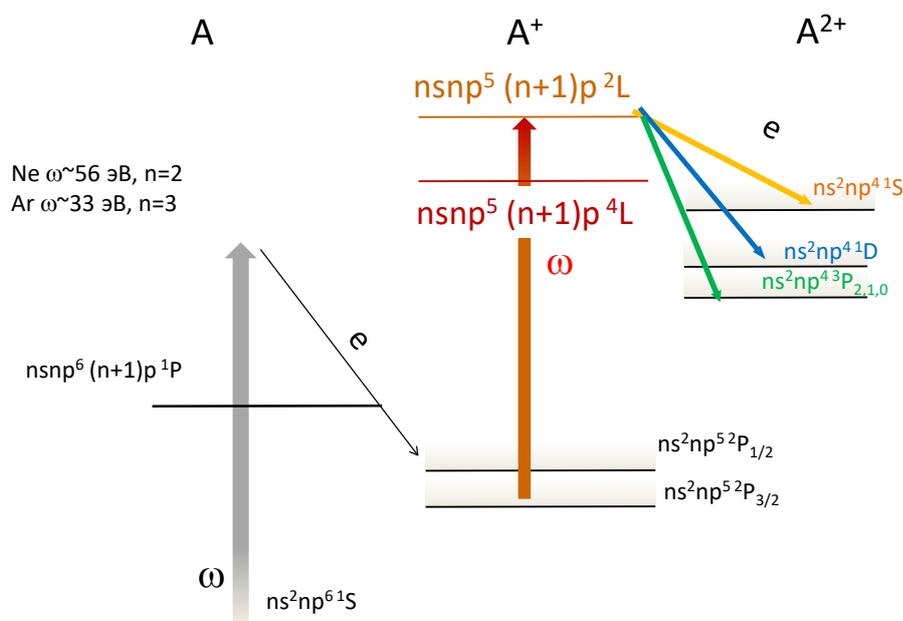


Рис. 4.1: Схема последовательной двойной ионизации инертных газов в области нижайших частично-дырочных АИС.

распадающиеся за счет поворота спина электрона; далее, при энергиях на 10-20 эВ выше порога, расположены частично-дырочные состояния вида  $ns^1 np^4 m p$  ( $m > n$  рис. 4.1), распадающиеся за счет заполнения внутренней оболочки одним из внешних электронов. Все остальные АИС, такие как дважды возбужденные или возбуждение глубоких оболочек, расположены выше по энергии и их рассмотрение выходит за пределы диссертации. Ниже будут рассмотрены две системы, для которых были успешно реализованы измерения угловых распределений фотоэлектроном при 2PDI: частично-дырочные АИС в неоне, для которых  $LS$ -схема связи хорошо применима (4.1); и ридберговские АИС в аргоне, где большое значение имеет тонкое взаимодействие ( $LSJ$ -связь) (4.2). Везде в этой главе будет использоваться дипольное приближение.

#### 4.1 Последовательная двойная ионизация в окрестности частично-дырочных АИС ионов

Первый эксперимент по фотоэлектронной спектроскопии при ионизации ионов в области АИС был реализован как вторая ступень 2PDI неона ( $\omega$  в диапазоне 50-60 эВ) на ЛСЭ FERMI. Энергии автоионизационных

состояний этого диапазона приведены в таблице 4.1. Расчеты энергий, ширин и амплитуд переходов проводились методом самосогласованного поля со смешиванием конфигураций. Орбитали  $1s$ ,  $2s$ ,  $2p$  получались оптимизацией основного состояния двукратного иона  $1s^2 2s^2 2p^4$ , затем орбитали  $3s$ ,  $3p$ ,  $4s$ ,  $4p$ ,  $3d$  получены в поле замороженного остова для средних по терму состояний вида  $1s^2 2s 2p^5 nl$ , наконец, волновые функции автоионизационных и дискретных состояний были получены диагонализацией смеси всех возможных однократных и двойных возбуждений из  $2s$ ,  $2p$ ,  $nl$  оболочек состояния  $1s^2 2s 2p^5 nl$ , с учетом релятивистских поправок (гамильтониан Брейта-Паули). Поскольку метод МСНФ хорошо воспроизводит разности энергий состояний одинаковой четности, а не абсолютную величину энергии, положения резонансов были калиброваны, чтобы совместить энергию  $2s 2p^5 3p^2 D$  состояния с экспериментально измеренной  $56.55$  эВ  $\text{Ne}^+(2p^5 {}^2P_{3/2})$  состояния [269].

Таблица 4.1: Рассчитанные энергии  $\text{Ne}^+ 2s 2p^5 ({}^3P) 3p$  АИС (в эВ) отсчитываемые от основного состояния иона неона  $\text{Ne}^+ 2p^5 {}^2P_{3/2}$ .

$\mathcal{N}$	${}^4S_{3/2}$	${}^4D_{7/2}$	${}^4D_{5/2}$	${}^4D_{3/2}$	${}^4P_{5/2}$	${}^4P_{3/2}$	${}^4P_{1/2}$	${}^2D_{5/2}$	${}^2D_{3/2}$	${}^2P_{3/2}$	${}^2P_{1/2}$	${}^2S_{1/2}$
$E_{\mathcal{N}}$	55.51	56.01	56.04	56.06	56.35	56.37	56.38	56.51*	56.55	56.66	56.69	57.25

Для этой группы АИС в ионе неона роль спин-орбитального взаимодействия и смешивания по полному моменту оказалась невелика, и наблюдаемые хорошо воспроизводятся в  $LS$ -связи. Для расчета наблюдаемых справедливы выражения (3.8-3.14), а амплитуда (4.1) трансформируется следующим образом:

$$\mathcal{D}_{L_i, \xi_f J_f l L} = \left( \sum_{\ell' L'} D_{L_i, \ell' L'} \frac{\mathcal{A}_{\ell L} \mathcal{A}_{\ell' L'}}{\sum_{\ell'' L''} |\mathcal{A}_{\ell'' L''}|^2} \frac{q - i}{\varepsilon + i} + D_{L_i, \ell L} \right). \quad (4.2)$$

Профильные индексы Фано:  $q_{2D} = -3.5$ ,  $q_{2P} = -4.5$ ,  $q_{2S} = 6$ . Последний крайне чувствителен к деталям расчета и может меняться от 5 до 10 в зависимости от выбора орбиталей. В проведенном эксперименте это состояние находилось на самой границе доступных энергий фотонов, что не позволило однозначно определить его параметры экспериментально. В соответствии с длительностью импульсов ЛСЭ FERMI ( $\approx 50$  fs), предполагалось некогерентное возбуждение тонкой структуры

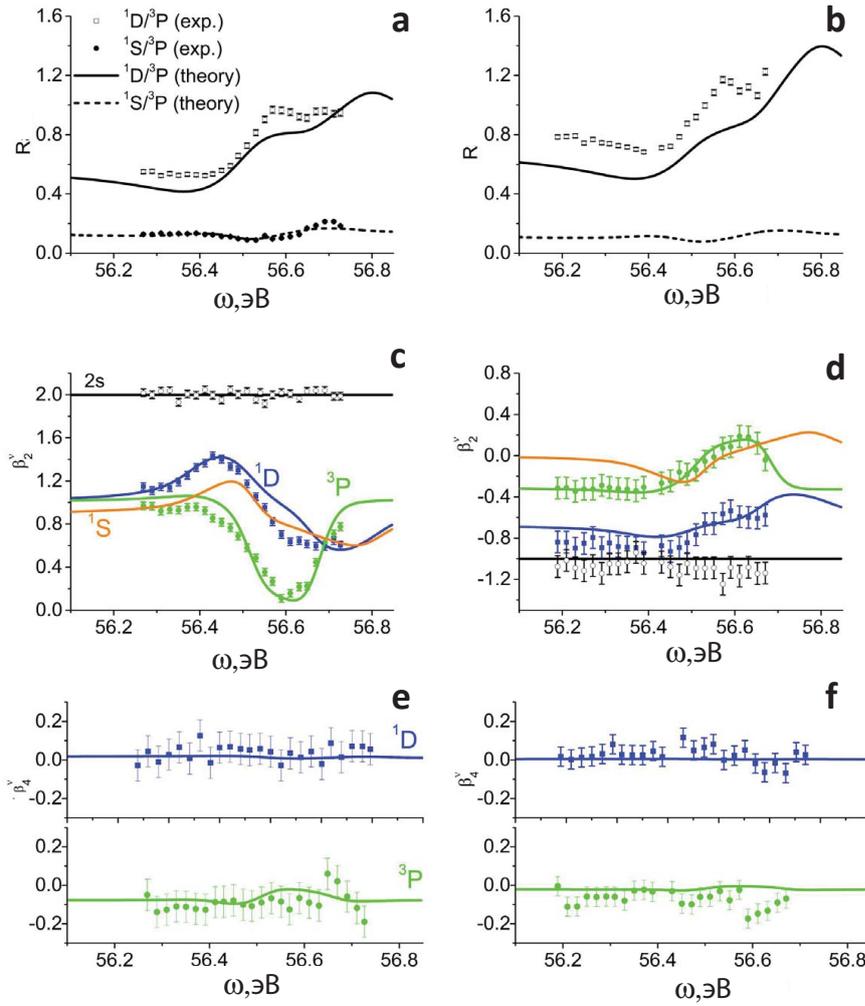


Рис. 4.2: Измеренные и рассчитанные отношения парциальных сечений (a,b), и параметры угловой анизотропии как функция энергии фотона при 2PDI неона полями линейной (левый столбец) и круговой (правый столбец) поляризации для различных термов конечного иона. Параметры атомной ионизации из 2s оболочки, используемые для калибровки, показаны черным.

промежуточного иона  $\text{Ne}^+(^2P_j)$  [A23; 270].

На рисунке 4.2 представлены рассчитанные и измеренные отношения выхода ионов в  $2p^{41}D$  и  $2p^{43}P$  состояния (a,b) и параметры угловой анизотропии для различных термов конечного иона (c-f) при ионизации пучками линейной и круговой поляризации в окрестности АИС 56.55 эВ. В области гладкого континуума отношение выхода ионов близко к статистическому  $5/9$ , а в окрестности АИС оно приближается к 2 (рис. 4.2a). Подобное же поведение наблюдается и для ионизации полем круговой поляризации (рис. 4.2b), хотя для последней нечетные ранги поляризации (*ориентация* 3.5) приводит к большему отклонению от

статистической величины в отсутствии резонансов ( $\omega < 56.5$  эВ).

Измеренные параметры угловой анизотропии, как для ионизации полем линейной (2.24), так и крановой (2.25) поляризации в разумном согласии с рассчитанными. Присутствие резонансных структур приводит к изменению роли отдельных каналов ионизации. Однако, если доминирует один канал, то даже в окрестности АИС параметры угловой анизотропии остаются гладкими. В данном случае параметры угловой анизотропии испытывают модуляцию для  $2p^{41}D$  состояния в окрестности  ${}^2D$  АИС, для  $2p^{43}P$  состояния в окрестности  ${}^2P$  АИС, поскольку  ${}^2D \rightarrow 2p^{41}D\epsilon s/\epsilon d$  и  ${}^2P \rightarrow 2p^{43}P\epsilon s/\epsilon d$  в то время как только по одному разрешенному каналу остается  ${}^2D \rightarrow 2p^{43}P\epsilon d$  и  ${}^2P \rightarrow 2p^{41}D\epsilon d$ .

Подробнее результаты этой части будут обсуждаться в главе 6 в контексте обсуждения *полного эксперимента*.

Одновременно с измерениями для атома неона [A4], были выполнены аналогичные измерения для атома аргона, хоть и с сильно худшей статистикой [A3]. Расщепление за счет тонкой структуры в ионе аргона  $\text{Ar}^+ 3p^5 {}^2P_{1/2,3/2}$  составляет 0.18 эВ что в сравнении с ЛСЭ FWHM в 0.05 эВ позволяет рассматривать процесс как некогерентный. Расчеты амплитуд фотоионизации проводились методом R-матрицы [271]. Расчеты проводились в  $LS$ -схеме связи. Расчеты выполняются с полного самосогласования основного состояния атома или иона, с последующим добавлением виртуальных орбиталей  $\bar{4}s, \bar{3}d, \bar{4}f$ . Чтобы обеспечить возможность прямого сравнения с экспериментальными данными, рассчитанные амплитуды фотоионизации в схеме  $LS$ -схеме связи были преобразованы в  $jK$ -схему.

Полученные амплитуды были использованы при расчете наблюдаемых величин: сечения фотоионизации, интенсивности фотоэлектронных линий, и углового распределения фотоэлектронов.

Качество спектроскопической модели проверялось сравнением сечения ионизации первой ступени с экспериментальными данными (рис. 4.3a). Структура  $\text{Ar} 3s3p^5 4p$  и  $5p$  состояний хорошо воспроизводится: в отличие от неона, частично-дырочные АИС в атоме аргона являются резонансами типа *окна прозрачности*. Анализируя сечения ионизации иона, представленные на рисунке 4.3b, видно, что резонансы  $3s3p^5 4p {}^2P$  и  ${}^2D$   $\text{Ar}^+$  также

являются окнами прозрачности, как и при ионизации нейтрального атома, а  $q$ -индекс их профиля имеет противоположный знак. Напротив, состояние АИС  $\text{Ar}^+ 3s3p^54p^2S$  представляет собой сильный резонанс с большим значением  $q$ -индекса. Аналогичная инверсия  $q$ -индекса для ионного АИС  $\text{Ne}^+ 2s2p^53p^2S$  по сравнению с атомарным АИС  $\text{Ne}2s2p^63p$  отмечалась и для неона [A4]. На рис. 4.4 показан спектр фотоэлектронов. Характерной особенностью является перекрывание электронов, испущенных при ионизации в  $3p^4^1D$  состоянии с ионизацией  $3s$  оболочки нейтрального атома.

На рис. 4.5 приведены спектры и параметры угловой анизотропии в различные состояния конечного иона. Для 2PDI Ar в  $\text{Ar}^{2+} 3p^4^3P, ^1D, ^1S$  состояния остаточного иона отличаются участвующими в них резонансами. Ионизация в первое их них определяется резонансами типа окна прозрачности  $3s3p^54p, ^2D$  и  $^2P$  с малым (отрицательным) показателем профильным индексом. В результате все наблюдаемые значения, соответствующие конечному состоянию  $\text{Ar}^{2+} 3p^4^3P$ , плавно изменяются в зависимости от энергии фотона. Напротив, резонанс  $3s3p^54p^2S$  возбуждается при ионизации в  $\text{Ar}^+3p^4^1D$  и  $^1S$  конечные состояния, что приводит к значительному увеличению соответствующих выходов ионов (отмеченных стрелками на рисунке 4.5а) и приводит к сильным изменениям параметров угловой анизотропии в зависимости от энергии фотона, как показано на рисунке 4.5b,c.

На рисунке 4.6 представлены результаты измеренных и рассчитанных отношения интенсивностей фотолиний, соответствующих ионизации в различные конечные ионы  $\text{Ar}^+$  (4.6а)

$$R = \frac{I(3p^5^2P - 3p^4^1D) + I(3s^23p^6 - 3s3p^6)}{I(3p^5^2P - 3p^4^3P)} \quad (4.3)$$

и параметров угловой анизотропии  $\beta_2, \beta_4$  для  $3p^5-3p^4^3P$  и  $^1D$  как функция энергии фотона (4.6b и 4.6c, соответственно). Теоретические результаты свернуты с функцией разрешения детектора с  $\text{FWHM} = 0.1$  эВ, что соответствует разрешению используемого VMI детектора.

Хотя при  $3s$ -ионизации нейтрального аргона в рассматриваемом диапазоне энергий фотонов резонансы отсутствуют, порог  $3s$ -ионизации составляет 29,24 эВ, и сечение ионизации  $3s$  изменяется незначительным

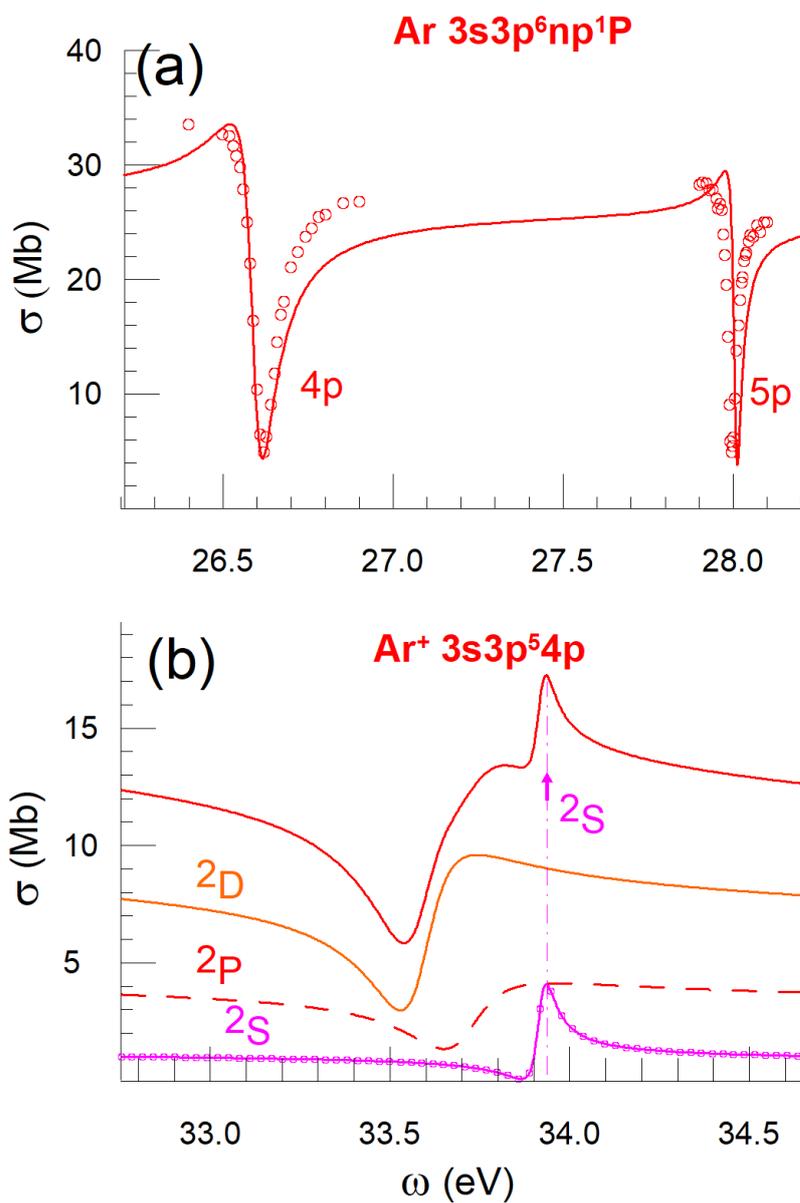


Рис. 4.3: Сечение ионизации атома  $\text{Ar}3p^{61}S$  (a) и иона  $\text{Ar}3p^{52}P$  (b) аргона. Экспериментальные данные взяты из [21]

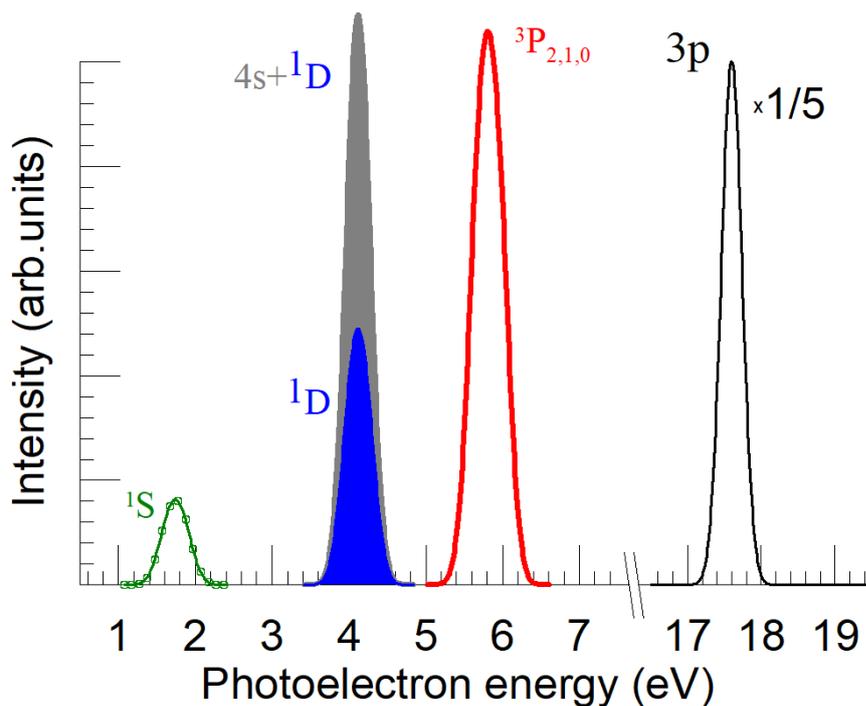


Рис. 4.4: Структура спектра фотоэлектронов при 2PDI атома аргона фотонами с энергией 31.5 эВ.

образом даже на интервале в 1 эВ. Фотоэлектронная линия, обозначенная как  $(3s, {}^1D_2)$  на рисунке 4.4, содержит равный вклад фотоэлектронов, образующихся в результате  $3s$ -фотоионизации Ar, и фотоэлектронов, находящихся в конечном ионном состоянии  $Ar^{2+}$ .

## 4.2 Последовательная двойная ионизация в окрестности серии ридберговских АИС ионов

Присутствие в спектре автоионизационных состояний, возбуждаемых на какой-либо ступени последовательной ионизации, может заметно повлиять на характеристики фотоэлектронов всех (других) ступеней, особенно, если электроны измерены на совпадения. Однако этот тип измерений требует очень много ресурсов, и для 2PDI в литературе представлены только два эксперимента: для неона при  $\omega \sim 44$  эВ [A25] и аргона при  $\omega \sim 28$  эВ [A9], оба выполнены на ЛСЭ FLASH, поэтому излучение было линейно поляризовано.

Схема последовательной 2PDI аргона при энергии, близкой к порогу ионизации иона, показана на рисунке 4.7. В соответствии с (3.1-3.2), сперва

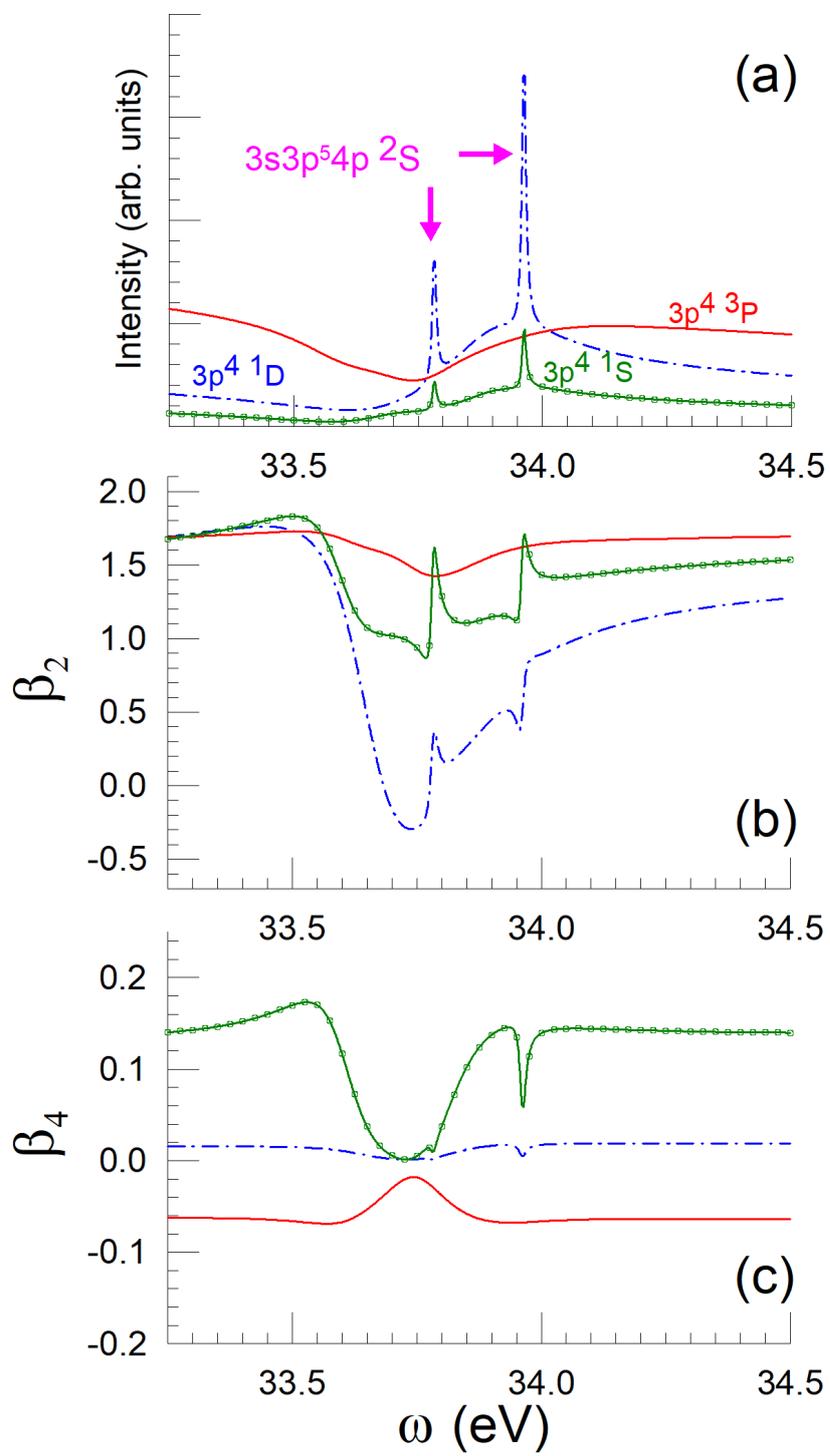


Рис. 4.5: Спектры (а) и параметры угловой анизотропии (b,c) при 2PDI атома Ar.

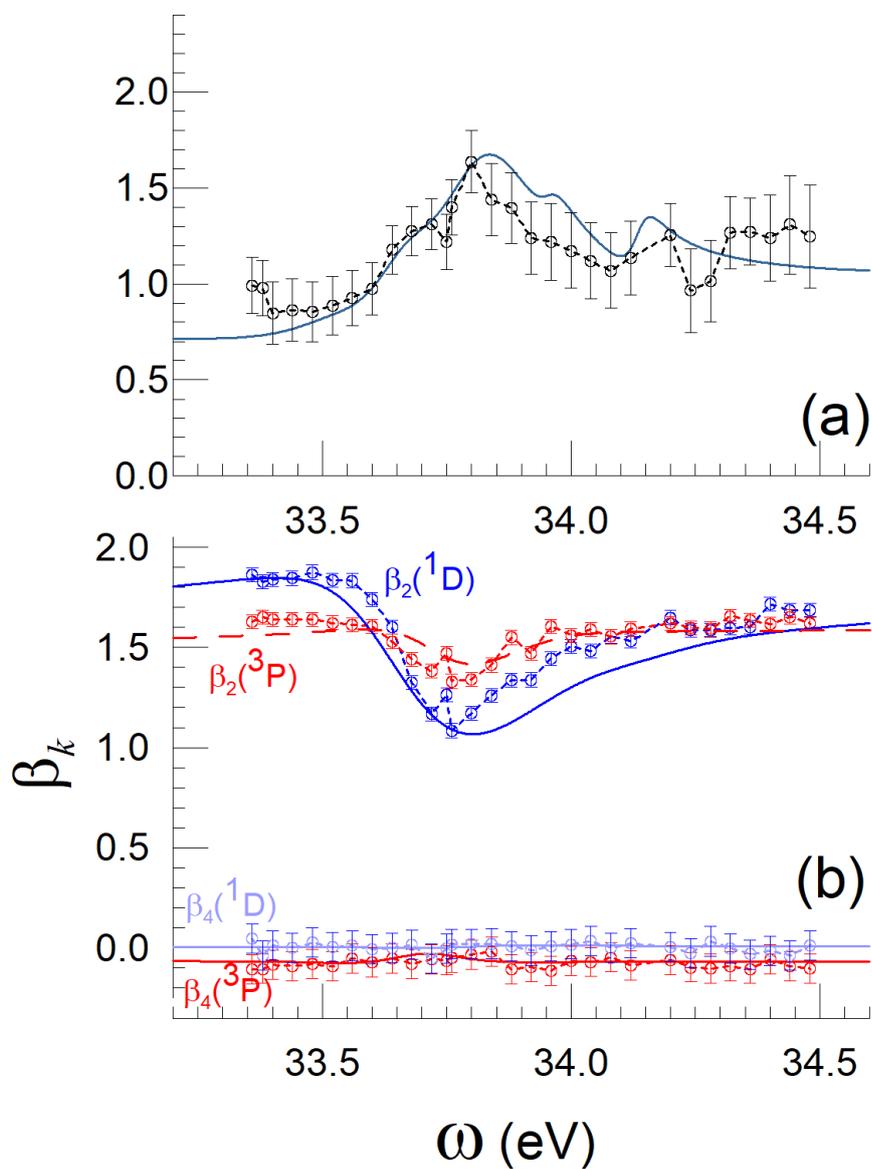


Рис. 4.6: Измеренные и рассчитанные отношения парциальных сечений (а), и параметры угловой анизотропии (б) как функция энергии фотона при 2PDI аргона полями линейной поляризации для различных термов конечного иона.

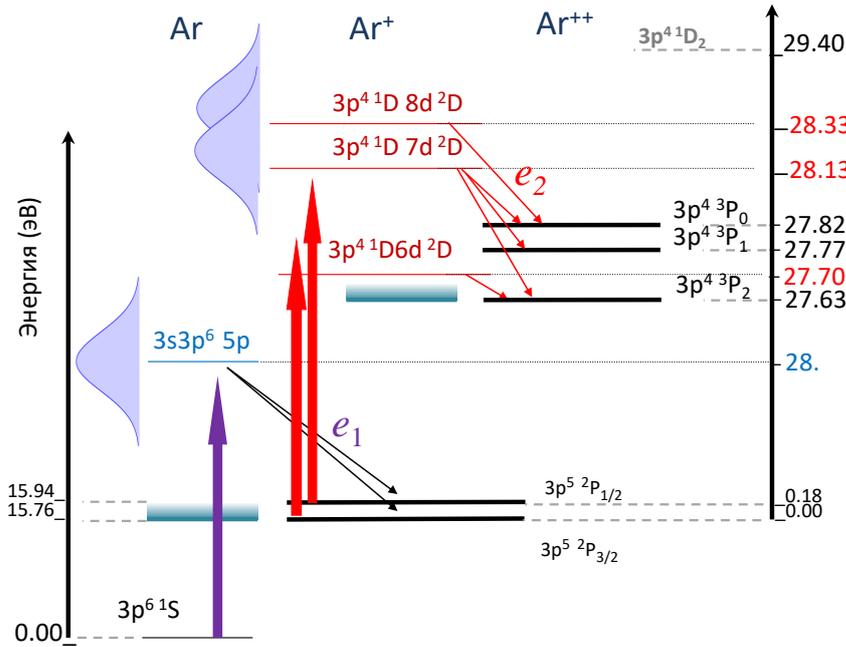


Рис. 4.7: Схема 2PDI аргона при энергии фотона  $\sim 28$  эВ.

атом Ar ионизируется, испуская первый фотоэлектрон  $e_1$  и однократно заряженный ион  $\text{Ar}^+(3p^5 \ ^2P_{1/2,3/2})$ , затем второй фотон ионизирует ион, производя второй фотоэлектрон  $e_2$  и дважды заряженный ион  $\text{Ar}^{++}$ . Состояние иона  $\ ^2P_{3/2}$  выстроено (3.3), так как фотон линейно поляризован, в то время как  $\ ^2P_{1/2}$  изотропно. Отличие от схемы, представленной на рисунке 2.1 состоит в том, что на первой ступени энергия фотона соответствует возбуждению  $\text{Ar}^*(3s3p^6 5p, 6p)$  АИС, а на второй - возбуждению серии ридберговских АИС  $\text{Ar}^{+*}(3p^4 \ ^1D 6d, 7d, 8d)$ . Для атомов эта область энергий, соответствующая частично-дырочным АИС с доминирующей конфигурацией  $\text{Ar}(3s3p^6 5p, 6p)$ , исследовалась как теоретически, так и экспериментально [20; 21; 272].

С учетом точности эксперимента, для этих энергий разумно ограничиться дипольным приближением. Интегрирование ФУК электронов при 2PDI линейно поляризованным полем (3.25) по углам испускания одного из электронов, дает угловое распределение другого  $e_1$  или  $e_2$ :

$$\frac{d\sigma_i}{d\Omega_i} = \frac{\sigma_i}{4\pi} \left( 1 + \sum_{k=2,4} \beta_k^{(i)} P_k(\cos \vartheta_i) \right), \quad (4.4)$$

где  $\sigma_i$  - интегральное сечение ионизации, а  $\beta_k^{(i)}$  - параметры угловой анизотропии соответствующего фотоэлектрона ( $i = 1, 2$  (см. 2.24)). Как было предсказано в [A28], в угловом распределении первого фотоэлектрона появляется полином 4-го ранга.

Для расчета амплитуд фотоионизации, учитывающих серии близких резонансов, расположенных между  $3p^4^3P_2$  и  $3p^4^1D_2$  порогами ионизации использовался подход R-матрицы в приближении сильной связи [273; 274], поскольку он хорошо подходит для описания близких или перекрывающихся резонансов. При расчетах амплитуд атомной ионизации были воспроизведены результаты, полученные в [21]. Учитывались пороги  $Ar^+(3s^23p^5^2P)$  и  $Ar^+(3s3p^6^2S)$ . Базисные орбитали получены методом MCHF [16] с полным самосогласованием  $Ar^+(1s^22s^22p^63s^23p^5^2P)$  состояния. Затем 3d, 4s, 4p орбитали оптимизировались в поле замороженного остова для смеси конфигураций  $Ar^+(3s^23p^5 + 3s^23p^44p + 3s3p^53d + 3s3p^54s)^2P$  (включая все возможные термы). Три доминирующих терма в конфигурационном разложении  $0.9925 3s^23p^5 + 0.1031 3s3p^5(^3P)3d - 0.0585 3s3p^5(^1P)3d$  указывают на малое смешивание, которое намного существеннее для второго порога  $Ar^+(3s3p^6^2S)$ :  $0.8383 3s3p^6 + 0.5401 3s^23p^4(^1D)3d + 0.0626 3s3p^5(^1P)4p$ . Энергии, профиль (форма) и ширина АИС очень чувствительна к коэффициентам смешивания, в частности  $3s^23p^43d$  конфигурации.

Для расчетов второй ступени ионизации учитывались 5 порогов:  $3p^4^3P$ ,  $^3D, ^1S$ ,  $3s3p^5^1, ^3P$ ). Базисные орбитали 1s, 2s, 2p, 3s, 3p получены самосогласованием  $Ar^{++}(1s^22s^22p^63s^23p^4^3P)$  и 3d орбиталь рассчитывалась в поле замороженного остова для нижнего порога  $Ar^{++}(3s^23p^4 + 3s3p^4(^2D, ^2P, ^4P)3d^3P)$ . Затем эти орбитали использовались для расчета конфигурационного разложения других порогов  $Ar^{++}$ :

$$(3s^23p^4 + 3s3p^4(^2S, ^2P, ^2D)3d)^1D, (3s^23p^4 + 3s3p^4(^2D)3d)^1S, \\ (3s3p^5 + 3s^23p^3(^2P, ^2D)3d)^1P, (3s3p^5 + 3s^23p^3(^2P, ^2D)3d)^1P.$$

Сечение ионизации неполяризованного иона представлено на рисунке 4.9, где также отдельно показан вклад  $^2P$  канала. Тонкая структура промежуточного иона  $Ar^+(3p^5^2P_{1/2, 3/2})$  была смоделирована присвоением соответствующего статистического веса 1:2 каждому сечению, и сдвигом сечений на величину расщепления порога 0.177 эВ.

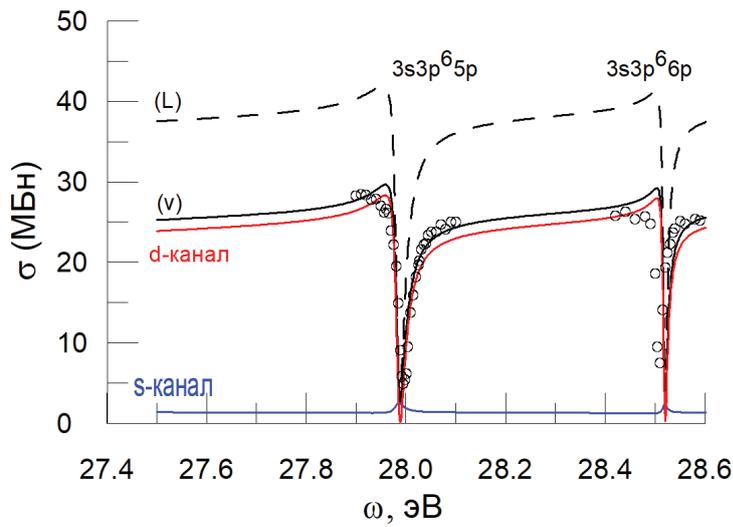


Рис. 4.8: Сечение ионизации атома Ar. Сплошная кривая показывает расчеты в представлении скорости, пунктирная - длины. Индексы  $\varepsilon d$  и  $\varepsilon s$  показывают вклад соответствующих каналов в представлении скорости. Экспериментальные значения из [21].

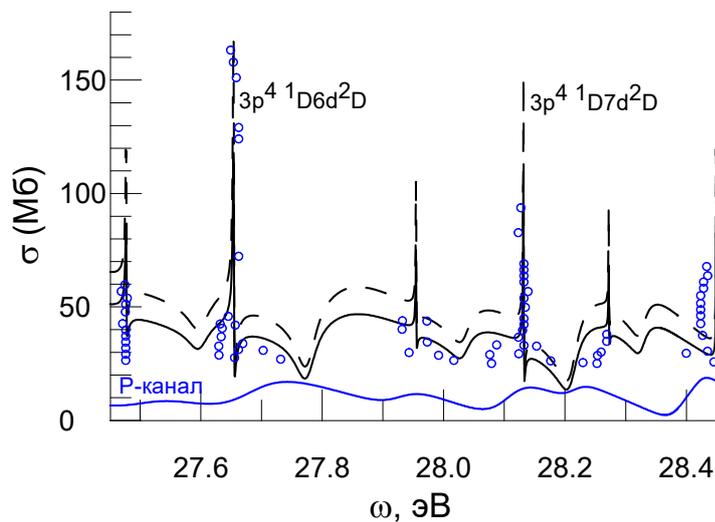


Рис. 4.9: Сечение ионизации иона  $Ar^+$ . Сплошная кривая соответствует представлению длины, пунктирная - скорости. Вклад от  $3p^4(1D) nd^2P$  канала в представлении скорости показан отдельно. Эксперимент из [275].

В области энергий между 27.5 эВ и 28.5 эВ автоионизационные состояния  $\text{Ar}^+ 3p^4(^1D) 6d^2D$ ;  $3p^4(^1D) 7d^2D$ ;  $3p^4(^1D) 8d^2D$  формируют серию резких резонансов, в то время как те же конфигурации с  $^2P$  термом  $3p^4(^1D) nd^2P$  образуют гладкий фон (рис. 4.9). Серии АИС  $3p^4(^1D) nd^2S$  и  $3p^4(^1D) ns^2D$  отсутствуют в этой области энергии.

Для удобства обсуждения взаимного влияния двух ступеней 2PDI результаты расчетов собраны на рисунке 4.10. Верхняя строчка рис. 4.10 представляет параметры однофотонной атомной ионизации: спектр фотоэлектронов (а), параметр угловой анизотропии  $\beta$  (б) и выстроенность иона (3.3)  $\text{Ar}^+$  (с). Серия резонансов  $3s3p^6np$  в аргоне представляет собой окна прозрачности. Везде, кроме резонанса, доминирующим каналом является  $\text{Ar}^+(3p^5^2P_{1/2,3/2})\varepsilon d$ . В резонансе относительный вклад  $\varepsilon s$ -волны увеличивается, приводя к резкой модуляции параметра угловой анизотропии. Результаты в согласии с измерениями [21]. Выстроенность промежуточного иона  $\text{Ar}^+(3p^5^2P_{3/2})$  меняется от  $\mathcal{A}_{20} \approx -0.15$  в области гладкого континуума, в соответствии с [263] до  $\mathcal{A}_{20} = -1$  в резонансе. Необходимо отметить, что профиль параметра угловой анизотропии и выстроенности рис. 4.10b,c, уже, чем сечения рис. 4.10a в соответствии с [188].

Панели 4.10d,e,f показывают спектр и параметры угловой анизотропии второго электрона  $e_2$ . Энергия фотоэлектронов, испущенных на второй ступени, не превышает 1 эВ, так как энергия фотона немногим выше порога ионизации  $\text{Ar}^{++}(3p^4^3P_{0,1,2})$ . Каждый резонанс расщепляется на три состояния, так как остаточный ион находится в триплетном состоянии  $\text{Ar}^{++}(3p^4^3P_{2,1,0})$ . Отношение соответствующих сечений примерно 5 : 3 : 1, то есть близко к статистическому весу конечного ионного состояния. Зависимости параметров угловой анизотропии  $\beta_{2,4}^{(1)}$  и  $\beta_{2,4}^{(2)}$  демонстрируют резкие выбросы, когда любая из амплитуд проходит 0 или максимум, и теоретические данные 4.10e,f,h,i построены после свертки с гауссовской функцией разрешения высокоточного детектора (FWHM  $5 \cdot 10^{-4}$  эВ). Панель 4.10f показывает ненулевой параметр  $\beta_4^{(2)}$ , как результат выстроенности промежуточного состояния. Модуляция выстроенности  $\text{Ar}^+$ , вызванная АИС атома, приводит к модуляции  $\beta_4^{(2)}$ ; соответствующая структура отмечена звездочкой на рис. 4.10f.

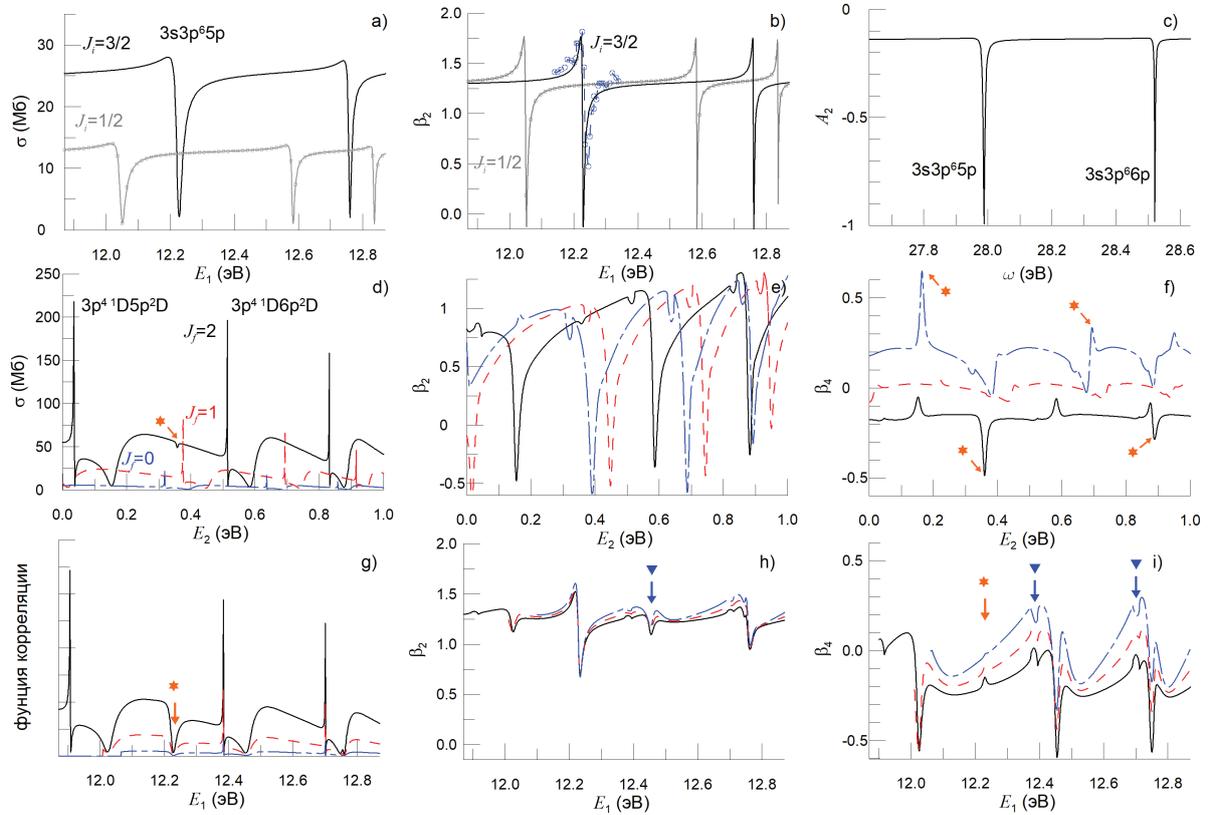


Рис. 4.10: Спектр фотоэлектрона (а), параметр угловой анизотропии  $\beta$  (b) и выстроенность  $\mathcal{A}_{20}$  иона  $\text{Ar}^+(3p^5\ ^2P_{3/2})$  (c) в однофотонной атомной ионизации. Спектр второго фотоэлектрона  $e_2$  (d) и соответствующие параметры анизотропии  $\beta_2^{(2)}$  (e) и  $\beta_4^{(2)}$  (f) в 2PDI. Спектр первого фотоэлектрона  $e_1$  (g) и соответствующие параметры анизотропии  $\beta_2^{(1)}$  (h) и  $\beta_4^{(1)}$  (i) в 2PDI. Черные сплошные линии:  $J_i = 3/2, J_f = 2$ ; красные пунктирные:  $J_i = 3/2, J_f = 1$ ; синие точечные:  $J_i = 3/2, J_f = 0$ . Серые точечные линии на панелях (a) и (b) соответствуют промежуточному иону  $\text{Ar}^+(3p^5\ ^2P_{1/2})$ . Оранжевые стрелочки и звездочки отмечают проявление атомного  $3s3p^65p$  АИС. Голубые треугольники отмечают проявление резонансов второй ступени в параметрах первого электрона. Расчеты выполнены в представлении скорости. Экспериментальные данные на панели (b) из [21].

Рисунки 4.10g,h,i показывают характеристики первого фотоэлектрона в 2PDI, то есть в предположении, что регистрируется либо дважды заряженный ион, либо энергия второго фотоэлектрона. Вопреки интуитивным ожиданиям, спектр 4.10g выглядит скорее подобно спектру второго электрона (рис. 4.10d), чем спектру атомной ионизации (рис. 4.10a). Указание на АИС атома едва прослеживается и отмечено оранжевой звездочкой 4.10g. Напротив, параметр  $\beta_2^{(1)}$  (рис. 4.10h) выглядит подобно традиционной атомной ионизации (рис. 4.10b). Параметр четвертого ранга  $\beta_4^{(1)}$  (рис. 4.10i) появляется только как результат корреляций с вторым фотоэлектроном [A28]. Примечательно, что резонансные структуры в  $\beta_4^{(1)}$  первого электрона - это проявление ионных АИС, а не атомных. Энергии, соответствующие АИС в  $\text{Ar}^+$  (рис. 4.10d) отмечены голубыми треугольниками. Усреднение  $\beta_4^{(1)}$  для пучка с несущей частотой  $\omega = 27.9$  эВ и шириной FWHM=0.5 эВ дает небольшую положительную величину, в соответствии с экспериментом [A9].

На рисунке 4.11 показана роль АИС в ФУК электронов (3.25) в 2PDI. Геометрия наблюдения такая же, как и в части 3.4 (рис. 3.12b), то есть подразумевается, что направления вылета электронов и вектор поляризации поля компланарны и лежат в  $xz$ -плоскости ( $\varphi_1 = \varphi_2 = 0$ ). Для этой геометрии диагональ  $(0,0), (\pi, \pi)$  на рис. 4.11 соответствует электронам испущенным в одном направлении. Другая диагональ,  $(0, \pi), (\pi, 0)$ , соответствует электронам, испущенным симметрично относительно  $xy$ -плоскости; в углах этой диагонали электроны испущены в противоположных направлениях  $\vartheta_2 = \pi - \vartheta_1$ .

Первый ряд рис.4.11 построен при энергии фотона вдали от автоионизационных состояний как атома, так и иона. Неудивительно, что ФУК на рис. 4.11a,b,c схожа с рис. (3.13) для криптона [A23]. Базовые выводы сохраняются для гладкого континуума при 2PDI валентной  $p$ -оболочки любого инертного газа. Для неполяризованного промежуточного иона ФУК - это просто произведение угловых распределений первого и второго электронов (2.24). Так как в 2PDI инертных газов линейно поляризованным излучением  $\beta_2^{(1)}$  и  $\beta_2^{(2)}$  положительны, ФУК имеет максимумы во всех углах, подобно рис. 4.11b. Истинные корреляции нарушают (3.28) и члены, связанные с выстроенностью  $\mathcal{A}_{20}$ , дают вклад

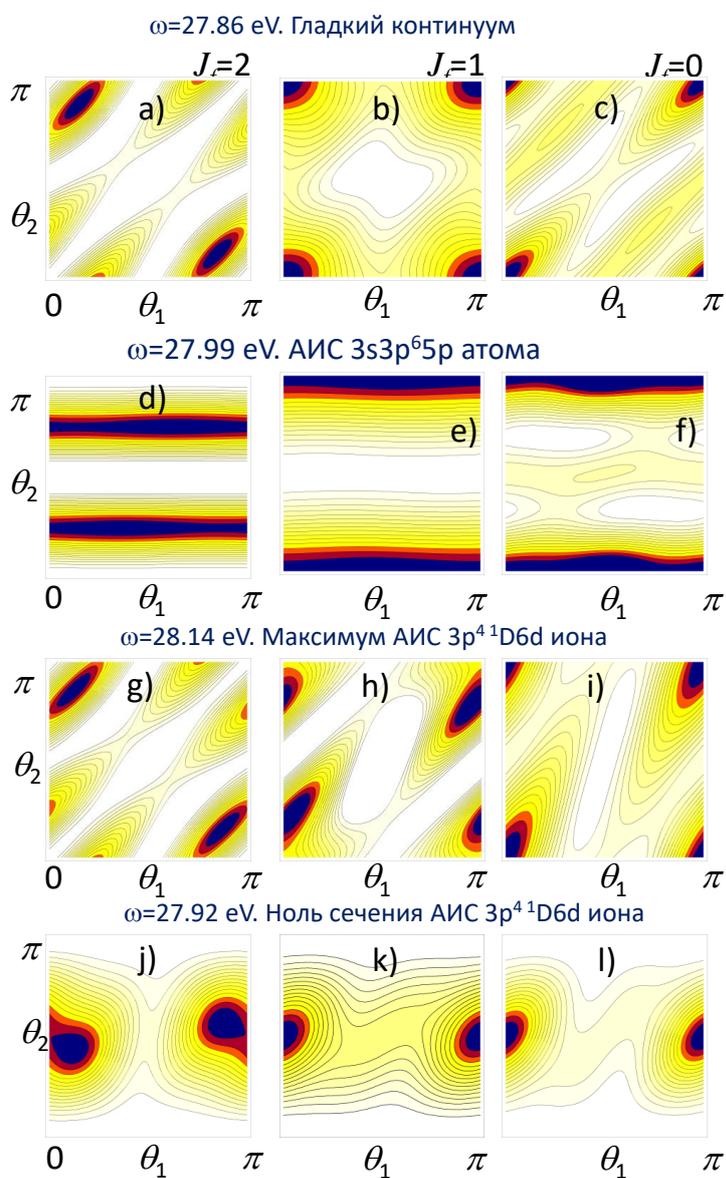


Рис. 4.11: ФУК для электронов наблюдаемых в одной плоскости  $\varphi_1 = \varphi_2 = 0$  при различных энергиях фотона и конечном состоянии иона  $\text{Ar}^{++}(3p^4^3P_{J_f})$ .

пропорциональный 1,  $-1/2$ , и  $1/10$  для  $J_f = 0$ ,  $J_f = 2$ , и  $J_f = 1$ , соответственно (3.3, [A23]). Отсюда рис. 4.11b практически неотличим от такого же без истинных корреляций, в то время, как рис. 4.11a и рис. 4.11c отличаются от рис. 4.11b в противоположных направлениях, в соответствии с противоположными знаками факторов: локальный максимум на рис. 4.11a соответствует локальному минимуму на рис. 4.11c и наоборот.

Второй ряд на рис. 4.11 показывает ФУК при энергии фотона близкой к нулю в сечении фотоионизации в  $\varepsilon d$ -волну на первой ступени ионизации. Поскольку доминирует  $\varepsilon s$ -волна зависимость от  $\vartheta_1$  очень слабо выражена. Слабость влияния выстроенности  $\mathcal{A}_{20}$  на ионизацию в  $\text{Ar}^{++}(3p^4\ ^3P)$  с  $J_f = 1$  приводит к преимущественному испусканию второго электрона в направлении вектора поляризации (рис. 4.11e), в то время как большое отрицательное значение  $\beta_4^{(2)}$  для ионизации в  $J_f = 2$  сдвигает максимумы ФУК к  $\vartheta_2 \approx \pi/4$  и  $\vartheta_2 \approx 3\pi/4$  (рис. 4.11d). Большая положительная величина  $\beta_4^{(2)}$  для  $J_f = 0$  формирует слабый локальный максимум при  $\vartheta_2 = \pi/2$ .

Третий и четвертый ряды на рис. 4.11 показывают ФУК в окрестности автоионизационного состояния  $\text{Ar}^+(3p^4\ ^1D\ 6d)$ : максимума сечения (g,h,i) и минимума (j,k,l). Функции угловой корреляции (4.11g,h,i) выглядят очень похоже на (4.11a,b,c), поскольку канал  $3p^4\ ^3P\ \varepsilon d^2D$  доминирует на второй ступени ионизации в окрестности АИС  $\text{Ar}^+(3p^4\ ^1D\ 6d)$ , так же, как и в области гладкого континуума.

Наконец, нижний ряд рис. 4.11 показывает ФУК при энергии, где вклад канала  $3p^4\ ^3P\ \varepsilon d^2D$  пренебрежим - профиль АИС  $\text{Ar}^+(3p^4\ ^1D\ 6d)$  проходит через окно прозрачности. Если бы континуум был бесструктурным, то рис. 4.11j,k,l получались бы из второго ряда рис. 4.11d,e,f, соответственно, заменой  $\vartheta_1 \iff \vartheta_2$ , то есть отражением относительно диагонали. Однако относительно слабые АИС  $\text{Ar}^+(3p^4\ ^3P\ \varepsilon d^2P)$  частично компенсируют малую вероятность ионизации в  $\text{Ar}^+(3p^4\ ^3P\ \varepsilon d^2D)$  канал. Преимущественное испускание второго электрона  $e_2$  в направлении  $\vartheta_2 = \pi/2$  имеет спектроскопическое происхождение, и не указывает ни на какие правила отбора. Интерференция между  $\text{Ar}^+(3p^4\ ^3P\ \varepsilon d^2P)$  и  $\varepsilon s\ ^2P$  каналами формирует максимум ФУК при  $\vartheta_2 = \pi/2$ ; изменение относительной величины и/или фазы ионизационных амплитуд сдвинуло бы положение

максимума.

### 4.3 Резонансное возбуждение автоионизационных состояний

Процессы, в которых автоионизационные состояния возбуждаются через промежуточное дискретное состояние, позволяют наблюдать иные, так называемые дипольно запрещенные АИС. Простейшим примером является двухфотонное возбуждение АИС атома неона;

$$A(2s^22p^{61}) + \omega_1 \rightarrow A(2s^22p^53s) + \omega_2 \rightarrow A(2s2p^63s)/A(2s^22p^43s^2); (4.5)$$

Для описания возбужденных состояний атомов инертных газов лучше подойдет  $jK$ -схема связи, так как электроны кора сильно скоррелированы между собой, а возбужденный электрон сильно дистанцирован. Некоторые из дипольно запрещенных структур ранее наблюдались при возбуждении из метастабильных состояний  $2p^5(^2P_{3/2,1/2})3s[1/2, 3/2]_{0,2}$  предварительно заселенных электронным ударом [276]. Развитие ЛСЭ позволяет наблюдать их в процессе дважды резонансного возбуждения. В этой части рассматривается двухфотонная ионизация поляризованным излучением, резонансно усиленная промежуточным состоянием  $2s^22p^5(^2P_{J_f})3s[K]_1$ . Данные для ионизации этих состояний в мировой литературе крайне ограничены [277–279].

Для расчетов в  $jK$ -схеме связи применялся метод R-матрицы в реализации [271]. Модель с использованием только реальных ортогональных орбиталей оказалась не слишком эффективной, и были развиты две модели с неортогональными виртуальными орбиталями (обозначена как  $\mathcal{V}$ -модель) и комбинирующая реальные и виртуальные орбитали ( $\mathcal{C}$ -модель). Серии автоионизационных состояний строились сходящимися к порогам, перечисленным в таблице 4.2.

Обе модели использовали один и тот же набор конфигураций, начиная с  $2s^22p^5(^2P_{J_f})3s[K]_{0,1,2}$  состояния и допуская все одиночные и двойные возбуждения  $2s$ ,  $2p$  и  $3s$  орбиталей в  $n = 3, 4$ ;  $l = s, p, d, f$ -орбитали.

В  $\mathcal{V}$ -модели конфигурации начального и конечного состояний оптимизируются независимо. Таким образом, орбитали доминирующих

Таблица 4.2: Порог, обозначенный по лидирующему терму в  $LSJ$ -схеме связи, термы, дающие максимальны вклад (в процентах) и энергии соответствующих состояний.

Target	Energy	$\mathcal{V}$ -model	$\mathcal{C}$ -model
$2s^2 2p^5 (^2P_{3/2})$	21.5645	92.80 $2s^2 2p^5 + 3.16 2s^2 2p^4 3\bar{p} +$	98.24 $2s^2 2p^5 + 0.56 2s^2 2p^3 4\bar{p}^2 +$
$2s^2 2p^5 (^2P_{1/2})$	21.6613	2.70 $2s^2 2p^5 3\bar{s} + 0.36 0.37 2s^2 2p^3 3\bar{p}^2$	0.54 $2s^2 2p^3 3\bar{d}^2 + 0.35 2s^2 2p^5 3\bar{d}$
$2s 2p^6 (^2S_{1/2})$	48.4750	93.58 $2s 2p^6 + 2.26 2s^2 2p^4 3\bar{d} +$ 0.77 $2s 2p^4 3\bar{d}^2 + 0.67 2s^2 2p^4 3s$	94.70 $2s 2p^6 + 2.33 2s^2 2p^4 3\bar{d} +$ 0.79 $2s 2p^4 3\bar{d}^2 + 0.75 2s 2p^4 4\bar{p}^2$
$2s^2 2p^4 3s (^4P_{5/2})$	48.7333	97.28 $2s^2 2p^4 3s + 1.24 2s 2p^4 3s^2 +$	91.68 $2s^2 2p^4 3s + 4.98 2s^2 2p^4 4\bar{s}$
$2s^2 2p^4 3s (^4P_{3/2})$	48.7975	0.58 $2s 2p^4 3s 3\bar{d} + 0.35 2s^2 2p^2 3s 3\bar{p}^2$	0.66 $2s^2 2p^3 3s 4\bar{p} + 0.62 2s 2p^4 3s 3\bar{d}$
$2s^2 2p^4 3s (^4P_{1/2})$	48.8345		
$2s^2 2p^4 3s (^2P_{3/2})$	49.3478	97.70 $2s^2 2p^4 3s + 0.72 2s 2p^4 3s^2 +$	94.02 $2s^2 2p^4 3s + 2.50 2s^2 2p^4 4\bar{s} +$
$2s^2 2p^4 3s (^2P_{1/2})$	49.4237	0.59 $2s 2p^4 3s 3\bar{d} + 0.35 2s^2 2p^2 3s 3\bar{p}^2$	1.38 $2s^2 2p^3 3s 4\bar{p} + 0.74 2s^2 2p^3 3s 3p$
$2s^2 2p^4 3p (^4P_{5/2})$	52.0885	90.78 $2s^2 2p^4 3p + 6.67 2s^2 2p^3 3p 4\bar{p} +$	96.73 $2s^2 2p^4 3p + 1.67 2s^2 2p^3 3p 4\bar{p} +$
$2s^2 2p^4 3p (^4P_{3/2})$	52.1161	1.77 $2s 2p^4 3p 3\bar{s} + 0.48 2s 2p^4 3p 3\bar{d}$	0.58 $2s^2 2p^4 3p 3\bar{d} + 0.49 2s^2 2p^3 3p^2$
$2s^2 2p^4 3p (^4P_{1/2})$	52.1388		
$2s^2 2p^4 3s (^2D_{5/2})$	52.1135	97.38 $2s^2 2p^4 3s + 1.01 2s 2p^4 3s^2 +$	92.77 $2s^2 2p^4 3s + 4.03 2s^2 2p^4 4\bar{s} +$
$2s^2 2p^4 3s (^2D_{3/2})$	52.1139	0.62 $2s 2p^4 3s 3\bar{d} + 0.38 2s^2 2p^2 3s 3\bar{d}^2$	1.16 $2s^2 2p^3 3s 4\bar{p} + 0.66 2s 2p^4 3s 3\bar{d}$

конфигураций  $(1s, 2s, 2p)$  реальные, а орбитали  $3d - 4f$  корреляционные псевдоорбитали,  $3s$  и  $3p$  орбитали являются реальными или виртуальными в зависимости от рассматриваемого состояния. Разница рассчитанных и измеренных энергий составляет менее 0.1 эВ.

В  $\mathcal{C}$ -модели орбитали доминирующих конфигураций  $(1s - 3p)$  реальные и ортогональные; орбитали  $(3d - 4f)$  являются псевдоорбиталями и оптимизируются отдельно для каждого состояния.

Сечение ионизации неполяризованным излучением  $\sigma^{(u)} = s_0(|D_{J=0}|^2 + |D_{J=1}|^2 + |D_{J=2}|^2)/3$ , линейно поляризованным  $\sigma^{(l)} = s_0(|D_{J=0}|^2/3 + 2|D_{J=2}|^2/15)$ , полем круговой поляризации  $\sigma^{(c)} = s_0|D_{J=2}|^2/5$  [A12; 258], где  $s_0 = 4\pi\omega/3c$  и  $D_J$  приведенная дипольная амплитуда ионизации. Сечение ионизации неполяризованным и поляризованным излучением демонстрирует разные спектроскопические особенности, поскольку вовлекаются различные каналы реакции.

На рисунках 4.12 и 4.13, представлены результаты расчетов в  $\mathcal{V}$ - и  $\mathcal{C}$ -моделях для ионизации  $2s^2 2p^5 (^2P_{3/2}) 3s [3/2]_1$  и  $2s^2 2p^5 (^2P_{1/2}) 3s [1/2]_1$  состояний. Верхний ряд (a,b,c) на рис. 4.12 и нижний ряд (d,e,f) на рис. 4.13 представляют процесс ионизации, протекающий с сохранением состояния остаточного кора, то есть процесс разрешенный в модели замороженного

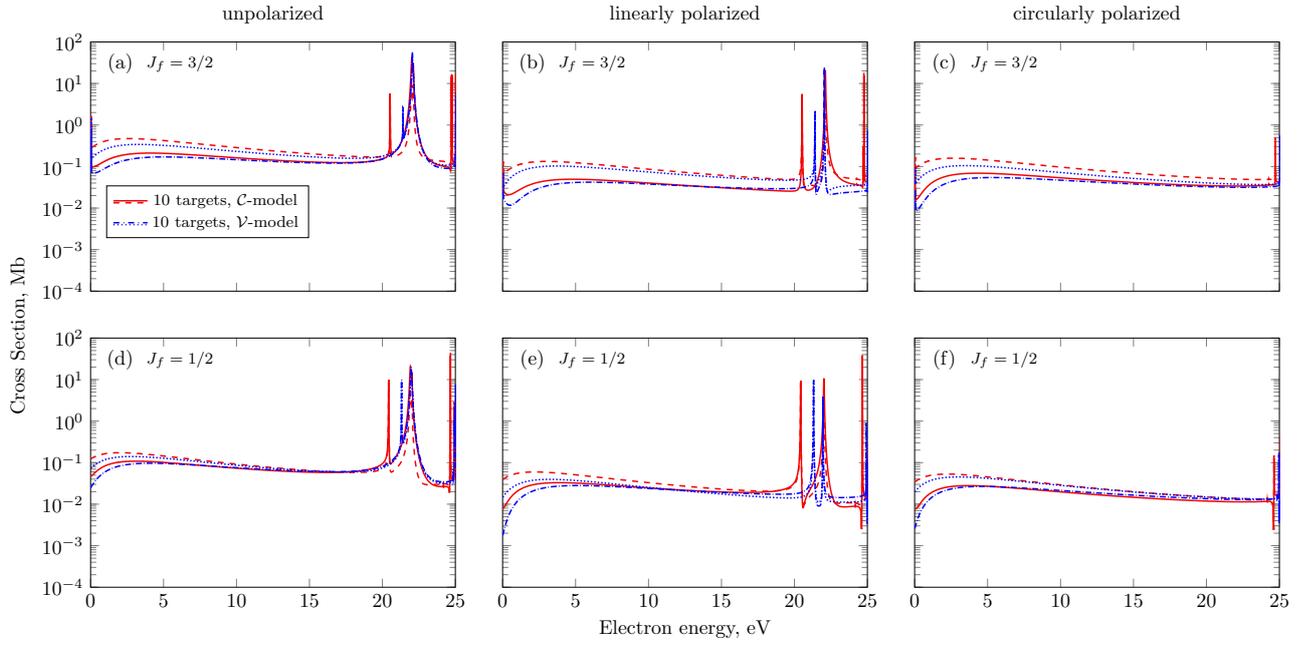


Рис. 4.12: Сечение ионизации, рассчитанное в двух моделях  $\mathcal{V}$ - (штрихпунктирные линии для представления длины и точечные - скорости) и  $\mathcal{C}$ - (сплошные линии для длины и штриховые для скорости) для ионизации  $2s^2 2p^5 ({}^2P_{3/2}) 3s [3/2]_1$  состояния на  $2s^2 2p^5 ({}^2P_{3/2})$  (верхний ряд) и  $2s^2 2p^5 ({}^2P_{1/2})$  (нижний ряд) ионные состояния для неполяризованного поля (a,d), поля с линейно (b,e) и круговой поляризации (c,f).

Остова.

$$2s^2 2p^5 ({}^2P_{1/2}) 3s [1/2]_1 + \gamma \rightarrow 2s^2 2p^5 ({}^2P_{1/2}) + \varepsilon l \quad J = 0, 1, 2; \quad (4.6)$$

$$2s^2 2p^5 ({}^2P_{3/2}) 3s [3/2]_1 + \gamma \rightarrow 2s^2 2p^5 ({}^2P_{3/2}) + \varepsilon l \quad J = 0, 1, 2; \quad (4.7)$$

Напротив, нижний ряд (d,e,f) на рис. 4.12 и верхний ряд (a,b,c) на рис. 4.13 представляют процесс запрещенный в простых моделях.

$$2s^2 2p^5 ({}^2P_{1/2}) 3s [1/2]_1 + \gamma \rightarrow 2s^2 2p^5 ({}^2P_{3/2}) + \varepsilon l / \varepsilon f \quad J = 0, 1, 2; \quad (4.8)$$

$$2s^2 2p^5 ({}^2P_{3/2}) 3s [3/2]_1 + \gamma \rightarrow 2s^2 2p^5 ({}^2P_{1/2}) + \varepsilon l / \varepsilon f \quad J = 0, 1, 2. \quad (4.9)$$

В противоположность метастабильным состояниям, дипольно-разрешенные состояния с  $J = 1$  сильно смешаны как в  $LS$ - так и в  $jK$ -схеме связи: в  $\mathcal{C}$ -модели

$$2s^2 2p^5 ({}^2P_{1/2}) 3s [1/2]_1 = 0.89 2s^2 2p^5 3s {}^1P - 0.45 2s^2 2p^5 3s {}^3P + \dots, \text{ в } \mathcal{V}\text{-модели}$$

$$2s^2 2p^5 ({}^2P_{1/2}) 3s [1/2]_1 = 0.89 2s^2 2p^5 3s {}^1P - 0.38 2s^2 2p^5 3s {}^3P + \dots, \text{ что}$$

отличается от чистой  $jK$ -схемы:

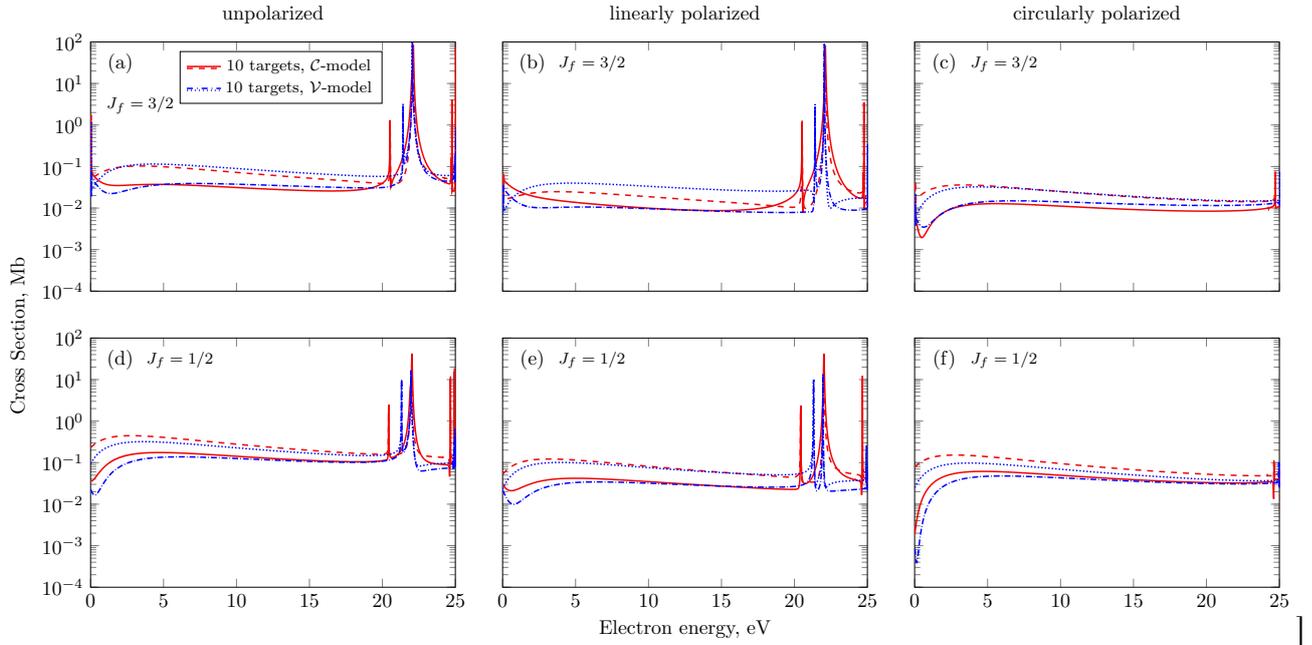


Рис. 4.13: Сечение ионизации, рассчитанное в двух моделях  $\mathcal{V}$ - (штрихпунктирные линии для представления длины и точечные - скорости) и  $\mathcal{C}$ - (сплошные линии для длины и штриховые для скорости) для ионизации  $2s^2 2p^5(^2P_{1/2})3s[1/2]_1$  состояния на  $2s^2 2p^5(^2P_{3/2})$  (верхний ряд) и  $2s^2 2p^5(^2P_{1/2})$  (нижний ряд) ионные состояния для неполяризованного поля (a,d), поля с линейно (b,e) и круговой поляризации (c,f).

$$2s^2 2p^5(^2P_{1/2})3s[1/2]_1 = 0.82 2s^2 2p^5 3s^1 P - 0.58 2s^2 2p^5 3s^3 P.$$

Для разрешенной фотоионизации проявление Куперовского минимума сильно зависит от поляризации: для поля круговой поляризации разрешен только канал  $J = 2$  и Куперовский минимум расположен очень близко к порогу (рис. 4.12c, 4.13f); для линейной поляризации добавившийся канал  $J = 0$  сдвигает Куперовский минимум в область более высокой энергии (4.12b, 4.13e); наконец канал  $J = 1$  разрешенный только для неполяризованного излучения замазывает минимум (рис. 4.12a, 4.13d).

Расчеты в представлении скорости более чувствительны к модели, особенно для  $2s^2 2p^5(^2P_{1/2})3s[1/2]_1$  состояния.

Канал ионизации с  $J = 0$  вовлекает два дополнительных АИС  $2s 2p^6 3s [^1S_0]$  и дважды возбужденное  $2s^2 2p^4 3s^2 [^3P_0]$ , которые можно видеть для излучения неполяризованного и поляризованного линейно (рис. 4.12, 4.13a, b, d, e). Для неполяризованного излучения (рис. 4.12, 4.13a, d) каналы с  $J = 1$  содержат резонанс  $2s 2p^6 3s [^3S_1]$ , доминирующий над другими в этом энергетическом диапазоне.

Существует три низколежащих резонансных структуры положительной четности: частично-дырочные резонансы  $2s2p^63s$  ( $^{1,3}S_{0,1}$ ) серии, сходящейся к порогу  $2s2p^6$  ( $^2S_{1/2}$ ) и дважды-возбужденное состояние  $2s^22p^43s^2$  ( $^3P_0$ ) сходящееся к  $2s^22p^43s$  ( $^4P_{1/2}$ ). Параметры АИС, такие как энергия, ширина и профильный индекс Фано зависят от поляризации излучения, результат их определения приведен в таблице 4.3.

Все АИС возбуждаются крайне эффективно за счет переходов  $2s \rightarrow 2p$  и  $2p \rightarrow 3s$ , поэтому резонансы практически симметричны с большим профильным индексом  $q$ . Большая величина индекса Фано  $q$  делает его определение проблематичным и в таблице 4.3 сделана замена  $|q| > 100$  на  $\infty$  с соответствующим знаком. Отношение ширин частично-дырочных АИС близко к статистическому весу. Профильный индекс Фано может принимать различные значения и знак в зависимости от состояния из которого возбуждается резонанс и поляризации излучения, что объясняется различным вкладом каналов с различными угловым моментом  $J$ .

#### 4.4 Дважды резонансная двойная трехфотонная ионизация

Для каждого атома существует диапазон энергий фотонов, при которых ионизация атома происходит за счет поглощения одного фотона, а последующая ионизация однократно заряженного иона за счет поглощения двух фотонов (рис. 3.4). При этом спектры инертных газов таковы, что на второй ступени поглощение двух фотонов может происходить с последовательным возбуждением дискретного, а затем автоионизационного состояния. Вышеописанный механизм двойной ионизации называется дважды резонансно усиленной двойной трехфотонной ионизацией (ЗРДИ). Возможность реализации такого механизма была предсказана соискателем и впоследствии подтверждена измерением спектров и угловых распределений фотоэлектронов при ионизации атомов аргона фотонами с энергией около 20 эВ, проведенными на ЛСЭ SPring-8 (Япония) [A24]. В эксперименте использовалось линейно поляризованное излучение и два детектора фотоэлектронов, расположенные под углами  $0^\circ$  и  $55^\circ$  к направлению вектора линейной поляризации излучения.

Таблица 4.3: Параметры АИС: энергия резонанса  $E$  (eV), ширина  $\Gamma$  (eV) и профильный индекс Фано  $q$  при возбуждении различных начальных состояний при различной поляризации излучения

Параметр	АИС	$2s2p^63s [^3S_1]$	$2s2p^63s [^1S_0]$
$E$	$\mathcal{C}$ -model	22.03	22.13
$\Gamma$		0.119	0.028
$q^{un}$	$(^2P_{3/2})3s[3/2]_1 \rightarrow 2p^5(^2P_{3/2})$	-70	$\infty$
$q^{un}$	$(^2P_{3/2})3s[3/2]_1 \rightarrow 2p^5(^2P_{1/2})$	-50	-75
$q^{un}$	$(^2P_{1/2})3s[1/2]_1 \rightarrow 2p^5(^2P_{3/2})$	$\infty$	$\infty$
$q^{un}$	$(^2P_{1/2})3s[1/2]_1 \rightarrow 2p^5(^2P_{1/2})$	-15	$\infty$
$q^{lin}$	$(^2P_{3/2})3s[3/2]_1 \rightarrow 2p^5(^2P_{3/2})$	-	$\infty$
$q^{lin}$	$(^2P_{3/2})3s[3/2]_1 \rightarrow 2p^5(^2P_{1/2})$	-	-80
$q^{lin}$	$(^2P_{1/2})3s[1/2]_1 \rightarrow 2p^5(^2P_{3/2})$	-	$-\infty$
$q^{lin}$	$(^2P_{1/2})3s[1/2]_1 \rightarrow 2p^5(^2P_{1/2})$	-	$\infty$
$E$	$\mathcal{V}$ -model	22.07	22.05
$\Gamma$		0.116	0.002
$q^{un}$	$(^2P_{3/2})3s[3/2]_1 \rightarrow 2p^5(^2P_{3/2})$	-75	$-\infty$
$q^{un}$	$(^2P_{3/2})3s[3/2]_1 \rightarrow 2p^5(^2P_{1/2})$	-50	$\infty$
$q^{un}$	$(^2P_{1/2})3s[1/2]_1 \rightarrow 2p^5(^2P_{3/2})$	65	$\infty$
$q^{un}$	$(^2P_{1/2})3s[1/2]_1 \rightarrow 2p^5(^2P_{1/2})$	-15	$\infty$
$q^{lin}$	$(^2P_{3/2})3s[3/2]_1 \rightarrow 2p^5(^2P_{3/2})$	-	$-\infty$
$q^{lin}$	$(^2P_{3/2})3s[3/2]_1 \rightarrow 2p^5(^2P_{1/2})$	-	$\infty$
$q^{lin}$	$(^2P_{1/2})3s[1/2]_1 \rightarrow 2p^5(^2P_{3/2})$	-	$-\infty$
$q^{lin}$	$(^2P_{1/2})3s[1/2]_1 \rightarrow 2p^5(^2P_{1/2})$	-	$-\infty$

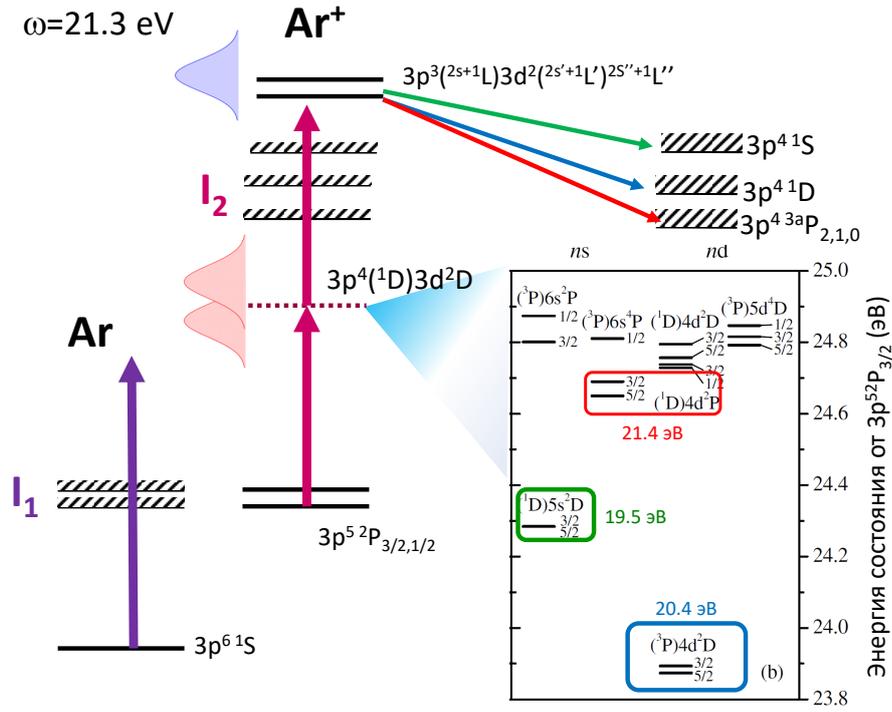
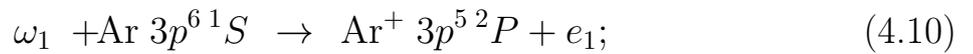
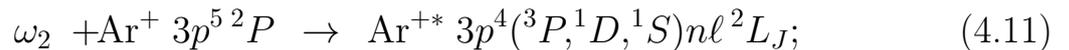


Рис. 4.14: Схема последовательной дважды резонансно усиленной двойной трехфотонной ионизации атома аргона. На врезке (b) показаны промежуточные дискретные состояния иона, вовлекаемые в процесс при актуальной спектральной ширине импульса. Цветом отмечены состояния, преобладающие в формировании соответствующих фотоэлектронных линий на рисунке 4.15.

На рисунке 4.14 представлена схема последовательной дважды резонансно усиленной двойной трехфотонной ионизации атома аргона. После однофотонной ионизации атома:



происходит возбуждение:



и ионизация, вовлекаемая автоионизационные состояние:

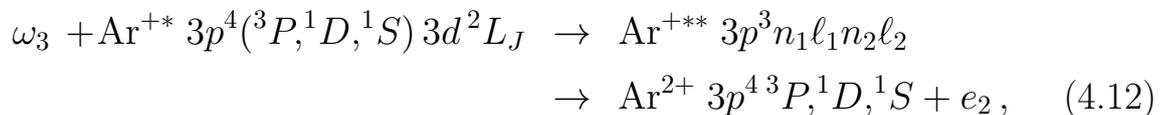


Таблица 4.4: Вклад различных конфигураций в возбужденные состояния иона  $\text{Ar}^+$ .  $[\mathcal{O}]$  обозначает терм  $3p^4$  остова;  $T_{3/2,1/2}$  - вероятность перехода из основного состояния иона  $3p^5 {}^2P_J$  с  $J = 3/2, 1/2$  соответственно в  $s^{-1}$ ; число в скобках обозначает показатель степени 10:  $(a) \equiv \cdot 10^a$ .

состояние	$[\mathcal{O}] = {}^1 D$	$[\mathcal{O}] = {}^3 P$	$[\mathcal{O}] = {}^1 S$	$Tr_{1/2} Tr_{3/2}$
${}^3P 4d^2 D_{5/2}$	$4d^2 D_{5/2} (-0.312)$ $4d^2 F_{5/2} (-0.043)$	$4d^2 D_{5/2} (0.941)$ $4d^2 F_{5/2} (-0.087)$	$4d^2 D_{5/2} (-0.064)$	6.6(9)
${}^3P 4d^2 D_{3/2}$	$4d^2 D_{3/2} (-0.332)$ $4d^2 P_{3/2} (0.12)$	$4d^2 D_{3/2} (0.9)$ $4d^2 F_{3/2} (-0.237)$	$4d^2 D_{3/2} (-0.09)$	5.9(9)6.0(8)
${}^1D 5s^2 D_{5/2}$	$5s^2 D_{5/2} (0.996)$ $4d^2 D_{5/2} (0.074)$	$5s^4 P_{5/2} (-0.039)$ $4d^2 D_{5/2} (0.016)$	-	3.7(8)
${}^1D 5s^2 D_{3/2}$	$5s^2 D_{3/2} (0.996)$ $4d^2 D_{3/2} (0.07)$	$5s^2 P_{3/2} (0.039)$ $5s^4 P_{3/2} (-0.016)$ $4d^2 D_{3/2} (0.02)$	$4d^2 D_{3/2} (0.01)$	3.3(8)4.6(7)
${}^3P 6s^4 P_{3/2}$		$6s^4 P_{3/2} (0.725)$ $6s^2 P_{3/2} (0.685)$ $5d^2 P_{3/2} (-0.051)$ $5d^4 P_{3/2} (-0.04)$ $5d^4 D_{3/2} (-0.017)$		2.2(7)1.4(8)
${}^1D 4d^2 P_{1/2}$	$4d^2 P_{1/2} (0.767)$ $5d^2 P_{1/2} (-.18)$	$4d^2 P_{1/2} (0.289)$ $5d^2 P_{1/2} (0.539)$		5.6(9)1.6(9)
${}^1D 4d^2 P_{3/2}$	$4d^2 P_{3/2} (0.612)$ $4d^2 D_{3/2} (0.426)$ $5d^2 D_{3/2} (-0.114)$	$4d^2 P_{3/2} (0.229)$ $4d^2 D_{3/2} (0.165)$ $5s^4 P_{3/2} (-0.031)$ $5d^2 P_{3/2} (0.482)$ $5d^2 D_{3/2} (0.32)$	$4d^2 D_{3/2} (0.03)$	4.0(9)3.4(9)

Расчет волновых функций, амплитуд переходов, ширин и энергий дискретных и автоионизационных состояния проводился методом самосогласованного поля Хартри-Фока. Орбитали до  $3r$  оптимизировались на основном состоянии иона аргона  $3s^2 3p^5 {}^2P$ , затем в поле замороженного остова были получены все орбитали до  $9s$ ,  $9p$  и  $6d$ . После чего все однократные и двойные возбуждения из  $3s$  и  $3r$  оболочек смешивались с учетом релятивистских поправок (гамильтониан Брейта-Паули). Возбужденные состояния иона аргона показали сильное смешивание по полному моменту, терму и конфигурациям (см. таблицу 4.4).

Суммирование по всем возможным каналам ионизации представленных

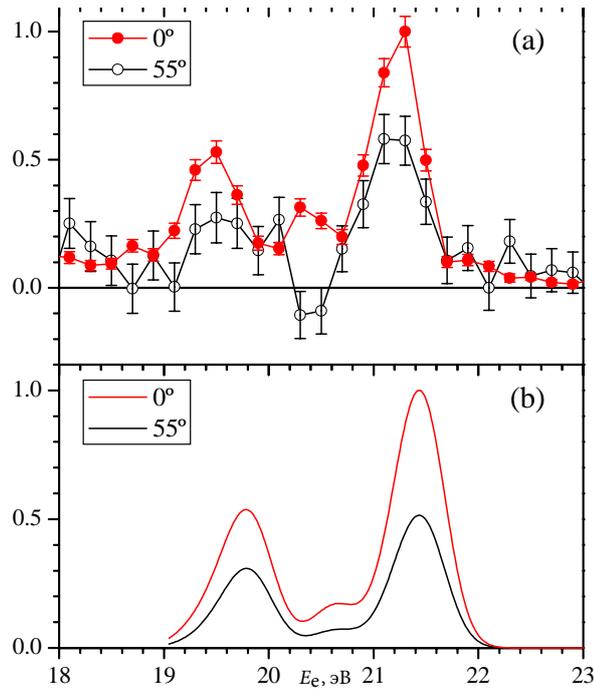


Рис. 4.15: Измеренный и рассчитанный спектр фотоэлектронной эмиссии под углом  $0^\circ$  и  $55^\circ$  к направлению вектора линейной поляризации излучения.

Таблица 4.5: Параметры угловой анизотропии (теоретические) и отношение фотоэлектронной эмиссии под углами  $0^\circ$  и  $55^\circ$  (теоретическое и экспериментальное) в ЗРДИ аргона фотонами энергии 21 эВ

Пик	$\beta_2$	$\beta_4$	$\beta_6$	$\mathcal{R}$	$R^{exp}$
19.5	0.75	$\sim 0.0$	$\sim 0.0$	1.75	$1.9 \pm 0.4$
20.4	0.96	0.38	-0.17	2.66	$6 \pm 5$
21.5	0.81	0.025	$\sim 0.0$	1.83	$1.6 \pm 0.2$

в таблице 4.4 дискретных состояний позволило с разумной точностью воспроизвести измеренные под двумя углами фотоэлектронные спектры (рис. 4.15). Нужно отметить, что наблюдаемые высокий пик, соответствующий ионизации в  $3p^{41}S$  состояние иона, невозможно было бы объяснить без учета автоионизационных состояний. Сам по себе этот пик наблюдался на SPRING-8 чуть раньше [58], [280], однако корректная интерпретация, подтвержденная измерением угловой зависимости, была дана только в [A24]. В таблице 4.5 приведены рассчитанные параметры угловой анизотропии и отношение фотоэлектронных сигналов под углами, соответствующими экспериментальным условиям. Согласие разумное, но

невысокая точность проведенного эксперимента и большое количество вовлекаемых дискретных и автоионизационных состояний не позволяют выполнить более детальный анализ.

## 5 Изменение поляризации, вызванное сверхтонким взаимодействием

В данной главе используются материалы, опубликованные в статьях [А6], [А12], [А17], [А22], [А29]

В этой главе рассматриваются эффекты, обусловленные деполяризацией ионизируемого состояния, вызванной *сверхтонким взаимодействием*. В отличие от глав 3 и 4, здесь полагается, что возбуждение и ионизация происходят под действием разных полей. Для изучения зависящих от времени явлений это практичнее, так как появляется возможность менять задержку между импульсами. Помимо этого, поляризация и направление распространения пучков могут изменяться независимо, что позволяет изучать различного рода дихроизм. Везде в этой главе используется дипольное приближение.

Когда ядро обладает ненулевым спином, хорошо определенными квантовыми числами является полный момент системы - векторная сумма полного момента электронной оболочки и спина ядра  $\vec{F} = \vec{J} + \vec{I}$ , и его проекция. Пусть неполяризованный атом возбуждается фотоном  $\omega_1$  из состояния с полным угловым моментом системы  $F_0$  в состояние  $F_1$ . Статистический тензор возбужденного состояния:

$$\rho_{k_1 q_1}(F_i; F'_i) = \hat{F}_0^{-1} (-1)^{F_0 + F_i + k_1 + 1} \hat{F}_i \hat{F}'_i \rho_{k_1 q_1}^{(\gamma_1)} \left\{ \begin{array}{ccc} 1 & F_i & F_0 \\ F'_i & 1 & k_1 \end{array} \right\} D_{F_0, F_i} D_{F_0, F'_i}^* \quad (5.1)$$

Приведенный дипольный матричный элемент  $D_{F_0 F_i} = \langle \xi_i F_i || \hat{D} || \xi_0 F_0 \rangle$  определяется матричным элементом электронной оболочки  $D_{J_0 J_i} \equiv \langle \xi_i J_i || \hat{D} || \xi_0 J_0 \rangle$  и множителем, учитывающем сверхтонкую структуру:

$$D_{F_0 F_i} = \hat{F}_i \hat{F}_0 (-1)^{F_0 + J_i + I + 1} \left\{ \begin{array}{ccc} F_0 & F_i & 1 \\ J_i & J_0 & I \end{array} \right\} D_{J_0 J_i}. \quad (5.2)$$

Как следует из решения нестационарного уравнения Шредингера, каждое собственное состояние системы  $| (JI) F M_F \rangle$  меняется со временем по закону  $\exp(-iE_F t)$ . Если выделить из матрицы плотности полной системы матрицу

плотности углового момента электронной оболочки:

$$\rho_{JM, J'M'} = \sum_{\substack{FF' \\ M_F M'_F M_I}} (JM_J, IM_I | FM_F) (J'M'_J, IM_I | F'M'_F) \rho_{FM_F, F'M'_F} \quad (5.3)$$

то очевидно, что диагональные элементы матрицы плотности момента электронной оболочки (5.3) уменьшаются со временем как  $\rho_{FM_F, FM_F} \sim \exp(-\Gamma_F t)$ , а недиагональные  $\rho_{FM_F, F'M'_F} \sim \exp(i\omega_{FF'} t - \frac{1}{2}(\Gamma_F + \Gamma'_F)t)$  осциллируют на частоте  $\omega_{FF'} = E_F - E_{F'}$ , определяемой сверхтонким расщеплением.

Поляризационное состояние определяется временем  $t_2 - t_1$ , прошедшим между поглощением первого и второго фотонов; пусть  $E_1(t)$  и  $E_2(t)$  огибающие первого ( $\omega_1$ ) и второго ( $\omega_2$ ) лазерного поля, тогда поляризация возбужденного состояния

$$\rho_{k_1 q_1}(J_i; J'_i) = h_k(I) \hat{J}_0^{-1} (-1)^{J_0 + J_i + k_1 + 1} \hat{J}_i \hat{J}'_i \rho_{k_1 q_1}^{(\gamma_1)} \left\{ \begin{matrix} 1 & J_i & J_0 \\ J'_i & 1 & k_1 \end{matrix} \right\} D_{J_0, J_i} D_{J_0, J'_i}^*, \quad (5.4)$$

а фактор деполяризации, подобно (2.27) и (3.14):

$$h_k(I) = \frac{1}{\hat{I}^2} \sum_{FF'} \hat{F}^2 \hat{F}'^2 \left\{ \begin{matrix} F & F' & k \\ J'_i & J_i & I \end{matrix} \right\}^2 \times \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{t_2} E_1(t_1) E_2(t_2) \exp[-i\omega_{FF'}(t_2 - t_1) - \Gamma(t_2 - t_1)] dt_1 dt_2 \quad (5.5)$$

суммирование производится по всем подуровням сверхтонкой структуры  $F, F'$ ; и ширина  $\Gamma$  полагается одинаковой для всех  $F, F'$ . Деполяризация (5.5) зависит от спина ядра, углового момента электронной оболочки, энергии, времени и расщепления по энергии. Поляризация  $A_{kq}(J_i, J'_i) \equiv \rho_{kq}(J_i, J'_i) / \rho_{00}(J_i, J_i)$  содержит как диагональные, так и недиагональные элементы матрицы плотности (5.3), с соответствующей временной эволюцией.

Угловое распределение фотоэлектронов в двойной резонансной

фотоионизации в соответствии с (2.7) и (2.10) представляется в виде:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\pi\omega_2}{c} \sum_{\substack{kqk_1q_1 \\ k_2q_2}} \hat{k}_1 \hat{k}_2(k_1q_1, k_2q_2 | kq) \rho_{k_2q_2}^{(\gamma)} \rho_{k_1q_1}(J_i, J'_i) \\ \times B[k_1, k_2, k] \frac{1}{\sqrt{4\pi \hat{k}}} Y_{kq}(\vartheta, \varphi), \quad (5.6)$$

Динамический параметр  $B[k_1, k_2, k]$ :

$$B[k_1, k_2, k] = \sum_{\substack{\ell\ell'jj' \\ JJ'}} (-1)^{J_f+J+k-1/2} \hat{\ell} \hat{\ell}' \hat{j} \hat{j}' \hat{J} \hat{J}' (\ell 0, \ell' 0 | k 0) \\ \times \left\{ \begin{matrix} k & J & J' \\ J_f & L' & L \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} j & \ell & 1/2 \\ \ell' & j' & k \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} J_i & 1 & J \\ J'_i & 1 & J' \\ k_1 & k_2 & k \end{matrix} \right\} \mathcal{D}_{\ell j J} \mathcal{D}_{\ell' j' J'}^*. \quad (5.7)$$

формально совпадает с (2.20); индексы 1, 2 относятся к первому и второму фотону. Выражение (5.7) применимо как к резонансной, так и дважды резонансной ионизации, то есть конечное состояние может быть как состоянием гладкого континуума, так и автоионизационным. В последнем случае приведенный матричный элемент  $\mathcal{D}_{J_0, J_f \ell j J}$  определяется в соответствии с главой 4 (4.1), и учитывает интерференцию прямого и резонансного путей переходов.

## 5.1 Анализ параметра деполяризации

Предположим, что подуровни сверхтонкой структуры возбуждаются мгновенно и когерентно, а распад конечного состояния не меняет состояние ядра. Для монохроматических полей постоянной амплитуды, после интегрирования в (5.5) получаем:

$$h_k(I) = \frac{1}{\hat{I}^2} \sum_{FF'} \hat{F}^2 \hat{F}'^2 \left\{ \begin{matrix} F & F' & k \\ J'_i & J_i & I \end{matrix} \right\}^2 \left( 1 + \frac{\omega_{FF'}^2}{\Gamma^2} \right)^{-1}. \quad (5.8)$$

Для вырожденных состояний сверхтонкой структуры ( $\omega_{FF'} = 0$ ), сумма в (5.8) находится аналитически и  $h_k(I) = 1$ . То есть для полностью

перекрывающихся уровней деполаризации не возникает. Напротив, когда уровни сверхтонкой структуры хорошо разделены ( $\omega_{FF'} \gg \Gamma$ ), сохраняются только диагональные члены  $F = F'$ .

Главная поправка к энергии за счет сверхтонкого взаимодействия имеет вид  $A(F(F+1) - I(I+1) - J(J+1))/2$  [10], где  $A$  - константа сверхтонкого взаимодействия, определяемая отдельно для каждого уровня. Для инертных газов момент промежуточного уровня может принимать только одно значение  $J_i = 1$  и, например, для  $I = 1/2, 3/2$  параметр деполаризации:

$$h_1(1/2) = \frac{7}{9} + \frac{2}{9} \cdot \frac{1}{1 + 2.25\alpha} \rightarrow 7/9, \quad (5.9)$$

$$h_2(1/2) = \frac{1}{3} + \frac{2}{3} \cdot \frac{1}{1 + 2.25\alpha} \rightarrow 1/3,$$

$$h_1(3/2) = \frac{19}{45} + \frac{5}{18} \cdot \frac{1}{1 + 2.25\alpha} + \frac{3}{10} \cdot \frac{1}{1 + 6.25\alpha} \rightarrow \frac{19}{45}, \quad (5.10)$$

$$h_2(3/2) = \frac{37}{150} + \frac{1}{30} \cdot \frac{1}{1 + 2.25\alpha} + \frac{3}{10} \cdot \frac{1}{1 + 16\alpha} + \frac{21}{50} \cdot \frac{1}{1 + 6.25\alpha} \rightarrow \frac{37}{150},$$

где введен параметр  $\alpha = (A/\Gamma)^2$ . Пределы в (5.9), (5.10) указаны для случая, когда энергетическое расщепление сверхтонкой структуры много больше, чем ширина  $\Gamma$  ( $\alpha \gg 1$ ). Они указывают минимальную возможную величину параметра деполаризации, вызванного сверхтонкой структурой. Частичное перекрывание подуровней уменьшает роль деполаризации и увеличивает  $h_k(I)$ . Чем больше спин ядра, тем меньше предельная величина  $h_k(I)$  и деполаризации оказывает большую роль.

## 5.2 Представление наблюдаемых в терминах парциальных амплитуд

Когда оба поля линейно поляризованы, ось квантования выбирается вдоль вектора поляризации одного из полей  $z \parallel \mathbf{E}_1$  и  $\phi$  угол между  $\mathbf{E}_1$  и  $\mathbf{E}_2$  (рис.

5.1). Для интегрированного по углу испускания фотоэлектрона сечения (5.6):

$$\begin{aligned} \sigma^{LL} = & \frac{\pi\omega}{c} \left( \left[ 1 + h_2 \frac{1 + 3 \cos 2\phi}{20} \right] \sum_{\ell_j} |\mathcal{D}_{\ell_j J=2}|^2 + \right. \\ & \left[ 1 - h_2 \frac{1 + 3 \cos 2\phi}{4} \right] \sum_{\ell_j} |\mathcal{D}_{\ell_j J=1}|^2 + \\ & \left. + \left[ 1 + h_2 \frac{1 + 3 \cos 2\phi}{2} \right] \sum_{\ell_j} |\mathcal{D}_{\ell_j J=0}|^2 \right). \end{aligned} \quad (5.11)$$

*Линейный дихроизм*, определяемый как разность сечений для параллельных ( $\phi = 0$ ) и перпендикулярных ( $\phi = 90^\circ$ ) поляризаций, равен:

$$\begin{aligned} \text{LD} &= \frac{\sigma^{\parallel} - \sigma^{\perp}}{\sigma^{\parallel} + \sigma^{\perp}} \\ &= 3h_2 \frac{\sum_{\ell_j} \left( \frac{1}{20} |\mathcal{D}_{\ell_j J=2}|^2 - \frac{1}{4} |\mathcal{D}_{\ell_j J=1}|^2 + \frac{1}{2} |\mathcal{D}_{\ell_j J=0}|^2 \right)}{\sum_{\ell_j} \left( \left(1 + \frac{h_2}{20}\right) |\mathcal{D}_{\ell_j J=2}|^2 + \left(1 - \frac{h_2}{4}\right) |\mathcal{D}_{\ell_j J=1}|^2 + \left(1 + \frac{h_2}{2}\right) |\mathcal{D}_{\ell_j J=0}|^2 \right)}. \end{aligned} \quad (5.12)$$

Когда оба поля обладают круговой поляризацией, с одинаковыми ( $++$ ) или противоположными ( $+-$ ) спиральностями, сечение:

$$\begin{aligned} \sigma^{+\pm} = & \frac{\pi\omega}{c} \left( \left[ 1 \pm \frac{3}{4} h_1 + \frac{h_2}{20} \right] \sum_{\ell_j} |\mathcal{D}_{\ell_j J=2}|^2 + \left[ 1 \mp \frac{3}{4} h_1 - \frac{h_2}{4} \right] \sum_{\ell_j} |\mathcal{D}_{\ell_j J=1}|^2 + \right. \\ & \left. + \left[ 1 \mp \frac{3}{2} h_1 + \frac{h_2}{2} \right] \sum_{\ell_j} |\mathcal{D}_{\ell_j J=0}|^2 \right). \end{aligned} \quad (5.13)$$

*Круговой (Циркулярный) магнитный дихроизм*:

$$\begin{aligned} \text{CMD} &= \frac{\sigma^{++} - \sigma^{+-}}{\sigma^{++} + \sigma^{+-}} \\ &= 3h_1 \frac{\sum_{\ell_j} (|\mathcal{D}_{\ell_j J=2}|^2 + |\mathcal{D}_{\ell_j J=1}|^2 + 2|\mathcal{D}_{\ell_j J=0}|^2)}{4 \sum_{\ell_j} \left( \left(1 + \frac{h_2}{20}\right) |\mathcal{D}_{\ell_j J=2}|^2 + \left(1 - \frac{h_2}{4}\right) |\mathcal{D}_{\ell_j J=1}|^2 + \left(1 + \frac{h_2}{2}\right) |\mathcal{D}_{\ell_j J=0}|^2 \right)}. \end{aligned} \quad (5.14)$$

Выражения (5.12) и (5.14) позволяют определить предельные значения дихроизма. Предположим, что в конечном состоянии доминирует канал с определенным значением полного момента (например, в конечном состоянии

АИС усиливает канал с определенным значением полного момента  $J = J_a$ . Для  $J_a = 2$ , пренебрегая  $J = 0, 1$ , из (5.12) и (5.14) получаем:

$$\text{LD} = \frac{3h_2}{20 + h_2}, \quad (5.15)$$

$$\text{CMD} = \frac{15h_1}{20 + h_2}. \quad (5.16)$$

Для  $J_a = 0$

$$\text{LD} = \frac{6h_2}{2 + h_2}, \quad (5.17)$$

$$\text{CMD} = \frac{3h_1}{2 + h_2}. \quad (5.18)$$

Любопытно отметить, что если для каналов с  $J = 0, 2$  деполяризация уменьшает величину дихроизма, то для канала  $J = 1$  ситуация не так однозначна. Объясняется это тем, что в отсутствие деполяризации этот канал запрещен для полей с линейной или круговой поляризацией. Если наблюдаемая величина дихроизма оказывается меньше, чем (5.15-5.18), то роль нерезонансных каналов велика. Если дихроизм оказывается больше, это указывает на то, что подуровни сверхтонкой структуры перекрываются. Тогда подставляя (5.10) в (5.15-5.18) и используя измеренную величину дихроизма получается простое уравнение относительно параметра  $\alpha$ .

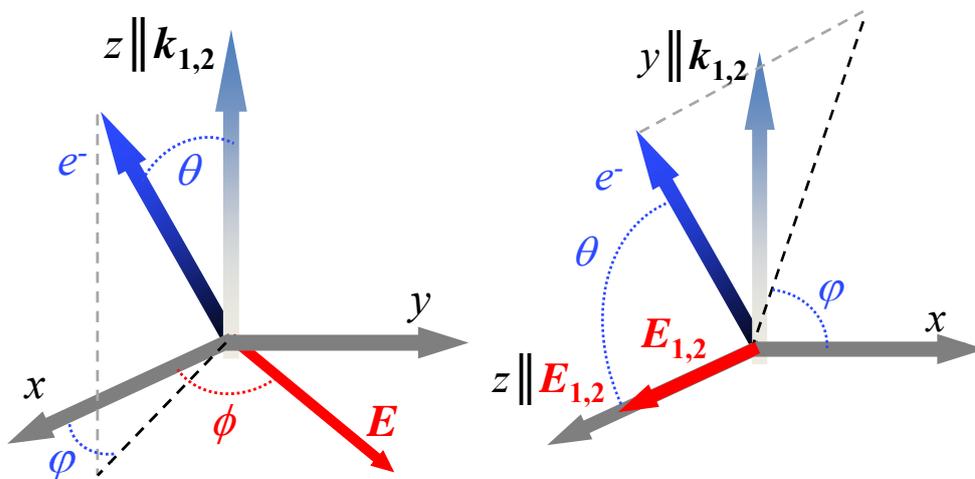


Рис. 5.1: (а) Выбор оси квантования для двух коллинеарно распространяющихся полей, (б) Выбор оси квантования для частного случая полей линейно поляризованных в одном направлении.

Существуют две выделенные схемы поляризации полей: оба поля линейно поляризованы в одном направлении или оба обладают круговой поляризацией и распространяются в одном направлении. В этих случаях угловое распределение фотоэлектронов обладает аксиальной симметрией относительно вектора поляризации или направления распространения полей, соответственно, и определяется двумя параметрами угловой анизотропии  $\beta_2^\nu$  и  $\beta_4^\nu$  как:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\sigma^\nu}{4\pi} (1 + \beta_2^\nu P_2(\cos \theta) + \beta_4^\nu P_4(\cos \theta)) , \quad (5.19)$$

Индекс  $\nu = lin, ++, +-$  обозначает поляризацию полей: линейную, или круговую равных или противоположных спиральностей. Угол  $\theta$  отсчитывает от оси симметрии (рис. 5.1).

Для краткости, введем обозначения модифицированных динамических параметров вместо (5.7):

$$\mathcal{B}_{000} = \frac{1}{3}B[0, 0, 0]; \quad \mathcal{B}_{220} = \frac{\sqrt{5}}{6}B[2, 2, 0]; \quad (5.20)$$

$$\mathcal{B}_{022} = \frac{\sqrt{10}}{12}B[0, 2, 2]; \quad \mathcal{B}_{202} = \frac{\sqrt{10}}{12}B[2, 0, 2]; \quad (5.21)$$

$$\mathcal{B}_{222} = \frac{5\sqrt{14}}{42}B[2, 2, 2]; \quad \mathcal{B}_{224} = \frac{\sqrt{70}}{14}B[2, 2, 4]; \quad (5.22)$$

$$\mathcal{B}_{122} = \frac{\sqrt{30}}{12}B[1, 2, 2]; \quad \mathcal{B}_{212} = \frac{\sqrt{30}}{12}B[2, 1, 2]; \quad (5.23)$$

$$\mathcal{B}_{110} = \frac{\sqrt{3}}{2}B[1, 1, 0]; \quad \mathcal{B}_{112} = \frac{\sqrt{6}}{2}B[1, 1, 2]. \quad (5.24)$$

Тогда параметры угловой анизотропии:

$$\begin{aligned} \beta_2^{lin} &= -4 \frac{h_2(\mathcal{B}_{202} + \mathcal{B}_{022}) + \mathcal{B}_{222}}{\mathcal{B}_{000} + 4h_2\mathcal{B}_{220}}, \\ \beta_4^{lin} &= \frac{4h_2\mathcal{B}_{224}}{\mathcal{B}_{000} + 4h_2\mathcal{B}_{220}}, \end{aligned} \quad (5.25)$$

$$\begin{aligned} \beta_2^{+\pm} &= \frac{2\mathcal{B}_{022} + h_2(2\mathcal{B}_{202} - \mathcal{B}_{222}) \pm h_1\mathcal{B}_{112}}{\mathcal{B}_{000} \mp h_1\mathcal{B}_{110} + h_2\mathcal{B}_{220}}, \\ \beta_4^{+\pm} &= \frac{h_2\mathcal{B}_{224}}{\mathcal{B}_{000} \mp h_1\mathcal{B}_{110} + h_2\mathcal{B}_{220}}. \end{aligned} \quad (5.26)$$

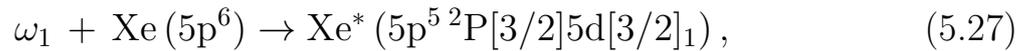
Таблица 5.1: Естественная смесь (%) изотопов ксенона и соответствующий спин ядра  $I$

	$^{124}\text{Xe}$	$^{126}\text{Xe}$	$^{128}\text{Xe}$	$^{129}\text{Xe}$	$^{130}\text{Xe}$	$^{131}\text{Xe}$	$^{132}\text{Xe}$	$^{134}\text{Xe}$	$^{136}\text{Xe}$
$I$	0	0	0	1/2	0	3/2	0	0	0
%	0.00095	0.00089	0.0191	0.264	0.0407	0.212	0.269	0.104	0.088

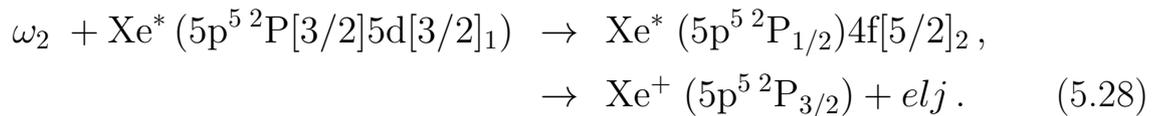
Деполяризация уменьшает величину параметров анизотропии высших рангов ( $\beta_4$ ).

### 5.3 Расчет дихроизма и параметров угловой анизотропии при дважды резонансной ионизации атома ксенона двумя импульсами с различными комбинациями поляризаций

Среди атомов инертных газов только Xe и Kr обладают стабильными изотопами с ненулевым спином. В этом параграфе будет рассмотрен ксенон, поскольку именно для него было выполнено первое в мире измерение дифференциальных характеристик фотоионизации с разделением по изотопам [A17]. Схема резонансной ионизации ксенона представлена на рис. 5.2. Первый фотон вызывает возбуждение дискретного состояния



а второй возбуждает атом в автоионизационное состояние с последующим распадом:



Естественная смесь изотопов ксенона содержит изотопы  $^{129}\text{Xe}$   $I=1/2$  и  $^{131}\text{Xe}$   $I=3/2$  (см. таблицу 5.1).

Для расчетов амплитуд переходов использовался метод MCHF. Орбитали до  $5p$  получались оптимизацией основного состояния ксенона, вышележащие  $(6-9)s$ ,  $(5-7)d$  находились оптимизацией среднего по терму в

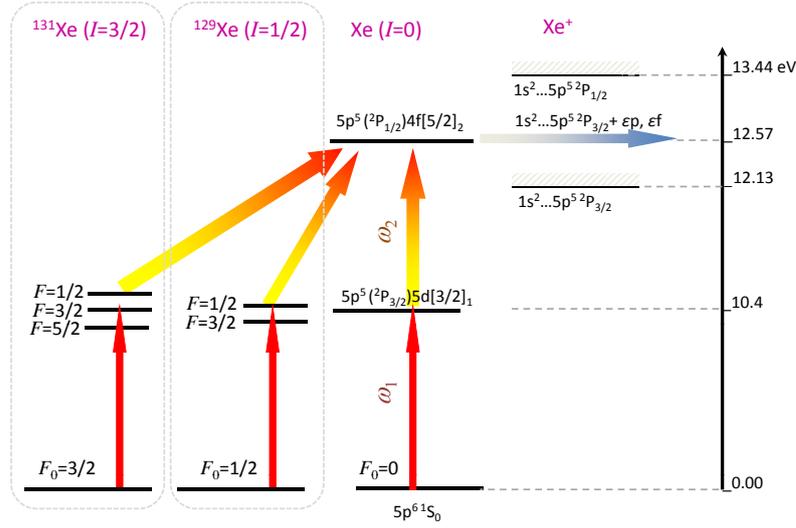


Рис. 5.2: Схема дважды резонансной фотоионизации различных стабильных изотопов ксенона бихроматическим полем.

поле замороженного остова  $\text{Xe}^+(5p^5)$ . Конфигурационное разложение промежуточного состояния:

$$\begin{aligned}
 5p^5(^2P_{3/2})5d[3/2]_1 &= 0.779(5p^55d^1P) - 0.624(5p^55d^3D) \\
 &- 0.050(5p^56s^1P) - 0.023(5p^56s^3P) + \dots \quad (5.29)
 \end{aligned}$$

автоионизационного:

$$5p^5(^2P_{1/2})4f[5/2]_2 = 0.573(5p^54f^1D) - 0.467(5p^44f^3D) + 0.673(5p^54f^3F) + \dots \quad (5.30)$$

коэффициенты смешивания в (5.30) близки к чистой jK-схеме связи:  $1/\sqrt{3} \approx 0.577$ ,  $2/3 \approx 0.667$  и  $-\sqrt{2}/3 \approx -0.471$ . При этом, если один набор орбиталей используется для начальных и конечных состояний, в jK-схеме связи распад конфигурации  $5p^5(^2P_{1/2})4f[5/2]_2 \rightarrow 5p^52P_{3/2} + \epsilon f$  за счет кулоновского оператора запрещен. С другой стороны, интеграл перекрывания радиальных компонент  $4f$  и  $\epsilon f$  волновых функций, определяющий амплитуду распада, намного больше чем  $4f$  и  $\epsilon p$ . Таким образом, распад в доминирующий  $\epsilon f$  канал происходит за счет крошечного отклонения от jK-связи, умноженного на большой интеграл перекрывания. Помимо этого, наблюдается значительная компенсация в матричном

эlemente дипольного перехода из возбужденного в автоионизационное состояние. В результате, хотя вклад высших конфигураций мал, он крайне важен для правильного определения автоионизационной ширины и профильного индекса резонанса. На чувствительность данных состояний к деталям атомной модели уже указывалось в [281], однако предложенная там модель оказалась недостаточна для воспроизведения последующих, более точных измерений [A17]. Например, в вышеописанной модели ширина  $4f[5/2]_2$  состояния  $\Gamma = 0.35$  мэВ, при учете одной конфигурации  $\Gamma = 0.46$  мэВ, а в расчетах [281]  $\Gamma = 0.50$  мэВ.

Таблица 5.2: Теоретическое и экспериментальное значение линейного и кругового дихроизмов. Числа в скобках показывают погрешность измерений

	Experiment				Theory	
	$I \rightarrow 0$	$1/2$	$3/2$	$0$	$1/2$	$3/2$
LD	0.11(2)	0.03(3)	0.04(3)	$\frac{1}{7} \approx 0.14$	$\frac{3}{61} \approx 0.05$	$\frac{111}{3037} \approx 0.037$
CMD	0.67(2)	0.54(4)	0.43(4)	$\frac{5}{7} \approx 0.71$	$\frac{35}{61} \approx 0.57$	$\frac{950}{3037} \approx 0.31$

В таблице 5.2 приведены рассчитанные и измеренные величины кругового и линейного дихроизма. Выбранный здесь резонанс  $\text{Xe}^{**}(5p^5(2P_{1/2})4f[5/2]_2)$  довольно сильный, с профильным индексом Фано  $q$  от 4 до 10 в различных моделях [A12; 282], так что сравнение полученных результатов с пороговыми значениями может быть конструктивным. Из таблицы 5.2 видно, что данные для CMD в хорошем согласии для изотопов с  $I = 0, 1/2$ . Как и ожидалось из (5.15-5.16), измеренное значение CMD много больше чем LD. Примечательно, что измеренный дихроизм для изотопа  $^{131}\text{Xe}$  ( $I = 3/2$ ) заметно выше ожидаемой величины. Это означает, что подуровни тонкой структуры перекрываются, уменьшая роль деполяризации. Используя измеренную величину дихроизма, можно определить параметр сверхтонкой структуры  $A$  для частично перекрывающихся подуровней, которые не могут быть прямо разрешены. Подставляя (5.10) в (5.16) и используя измеренное значение CMD, получается уравнение относительно  $\alpha$ . В данном случае  $A/\Gamma = 0.85 \pm 0.14$  и факторы деполяризации  $h_1(3/2) = 0.58 \pm 0.04$  и  $h_2(3/2) = 0.35 \pm 0.04$ .

#### Положение, выносимое на защиту 4:

Зная какую-либо дифференциальную характеристику (линейный или

круговой дихроизм, параметр угловой анизотропии фотоэлектронов  $\beta_{2,4}$ ) процесса резонансной двухфотонной ионизации для изотопов с нулевым и отличным от нуля спином ядра, можно извлечь параметр сверхтонкой структуры промежуточного, резонансно возбуждаемого состояния, для подуровней, расстояние между которыми сопоставимо с их шириной, то есть когда уровни не могут быть разделены спектроскопически.

На рисунке (5.3a,d) представлены результаты расчетов и измерения параметров угловой анизотропии фотоэлектронов при ионизации основного состояния изотопа ксенона с  $I = 0$  двумя линейно поляризованными в одном направлении полями в калибровке длины и скорости. Расчеты хорошо воспроизводят измеренные величины. Представлены также расчеты в резонансной модели, когда учитывались только каналы с  $J = 2$ . Точный учет слабых каналов с  $J = 0, 1$ , выполненный в МСНФ [A12], дает немногим меньшую величину, чем резонансная модель. Резонансная и полная модели дают значения, хорошо согласующиеся в области резонанса, но сильно отличающиеся на его краях. Надо отметить, что наблюдаемое совпадение резонансной модели с экспериментом не является универсальным, и справедливо для сильных резонансов (профильный индекс Фано  $q > 1$ ). Для резонансов типа *окна прозрачности* ситуация будет совсем иной.

Расчеты атомной структуры не отличаются для различных изотопов, и параметры угловой анизотропии для  $I = 1/3, 3/2$  должны воспроизводиться с той же точностью, как и для  $I = 0$  при корректном учете деполяризации. Для изотопов  $I = 1/2, I = 3/2$  расчеты представлены в предположении максимальной деполяризации ( $\omega_{FF'} \gg \Gamma_F$ ). Деполяризация приводит к тому, что профили параметров анизотропии сглаживаются. Однако даже при максимальной деполяризации  $\beta_4$  не исчезает полностью. Согласие измеренного значения с алгебраическим ожиданием для  $^{129}\text{Xe}$  ( $I = 1/2$ ) значит, что сверхтонкая структура для этого изотопа хорошо разделена и деполяризация достигает максимального значения. Для изотопа  $I = 3/2$  приведены также расчеты для параметра  $\alpha = 0.85^2$  извлеченного из эксперимента в предположении, что подуровни сверхтонкой структуры частично перекрываются.

На рисунке 5.4 приведены расчеты для полей круговой поляризации. Для полей одинаковой спиральности при отсутствии деполяризации ( $I = 0$ )

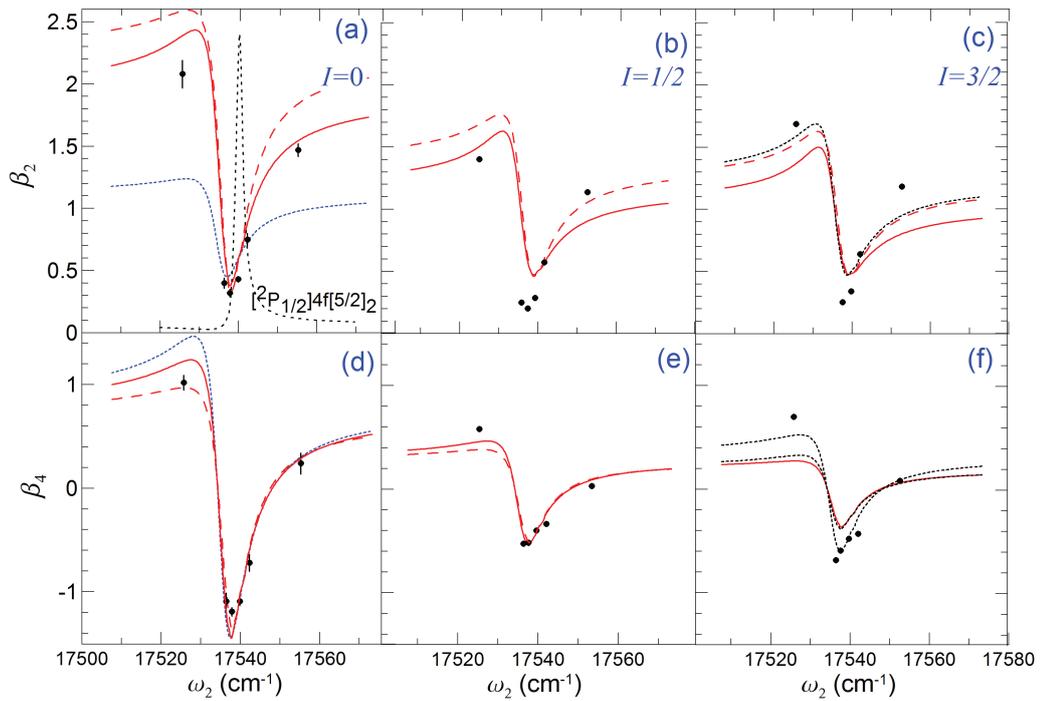


Рис. 5.3: Параметры угловой анизотропии при ионизации Хе двумя полями, линейно поляризованными в одном направлении. На панелях а,д приведены расчеты в представлении длины (красная сплошная линия), скорости (красная пунктирная линия). Синяя штриховая линия представляет расчеты в резонансной модели. Положение и профиль фотопоглощения обозначены на панели (а). Для изотопов  $I = 1/2$ ,  $I = 3/2$  расчеты представлены в предположении максимальной деполаризации ( $\omega_{FF'} \gg \Gamma_F$ ). Для изотопа  $I = 3/2$  также представлены результаты с извлеченным из эксперимента [A12] параметров  $\alpha$ .

не существует разницы между резонансной и нерезонансной моделью, так как правилами отбора по магнитному квантовому числу разрешен только канал с  $J = 2$ . Для полей противоположной спиральности роль нерезонансных каналов решающая и способна даже изменить форму линии, от резонанса к окну прозрачности (5.4 а,д).

Профили параметров угловой анизотропии  $\beta_{2,4}^\nu$  для всех изотопов одинаково уширены и сдвинуты относительно профиля фотоионизации в соответствии с теоремой [188].

Рис. 5.5 представляет резонансный профиль параметров угловой анизотропии  $\beta_2^\nu$  и  $\beta_4^\nu$ , как функцию энергии лазера и параметра  $\alpha$  для изотопа с  $I = 3/2$ . Как отмечалось в параграфе 5.1, даже для бесконечно большого  $\alpha$  деполаризация, обусловленная сверхтонким взаимодействием

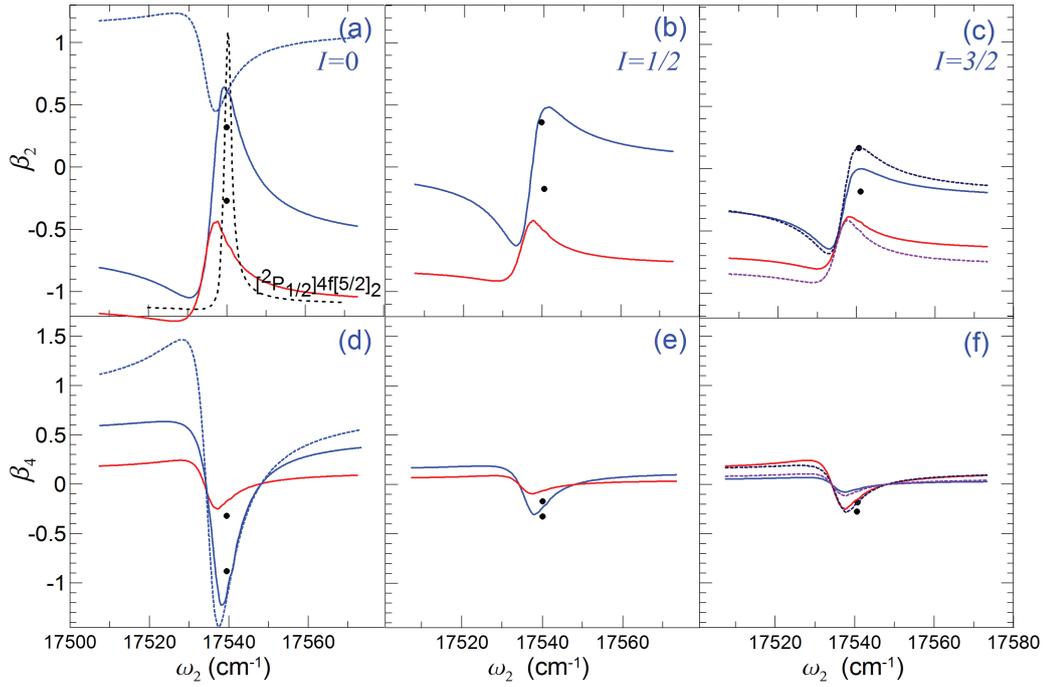


Рис. 5.4: Тоже, что на рисунке 5.3, для ионизации Хе полями круговой поляризации. Красный цвет обозначает равные спиральности, синий - противоположные. Все расчеты проведены в калибровке длины.

ограничена, и  $\beta_k$  не меняется с дальнейшим увеличением  $\alpha$ . Из предельного значения  $h_2(3/2)$  (5.10) видно, что  $\beta_4^V$  уменьшается в 4 раза (рис. 5.5b,d,f), но не исчезает. Следовательно, только деполяризация, обусловленная столкновениями, может привести к полному исчезновению  $\beta_4$ , наблюдаемому в некоторых экспериментах. Помимо уменьшения параметров анизотропии высоких рангов, деполяризация также открывает некоторые запрещенные каналы. В рассмотренном случае - это канал  $\text{Xe}^+(5p^{5/2}P_{3/2}\varepsilon\ell : J = 1)$  при ионизации линейно поляризованными полями, и канал  $\text{Xe}^+(5p^{5/2}P_{3/2}\varepsilon\ell : J = 0, 1)$  при ионизации полями с одинаковой круговой поляризацией. Величина  $\beta_2^V$  на крыльях резонанса определяется довольно сложной комбинацией участвующих каналов (рис. 5.5a,c,e).

Сопоставление результатов измерения угловых распределений фотоэлектронов при ионизации атомов с различным ядерным спином, позволяет извлечь параметр деполяризации, из которого, в свою очередь, можно извлечь константу сверхтонкой структуры возбуждаемого дискретного состояния (5.9,5.10). Для извлечения параметров деполяризации достаточно одной дифференциальной характеристики,

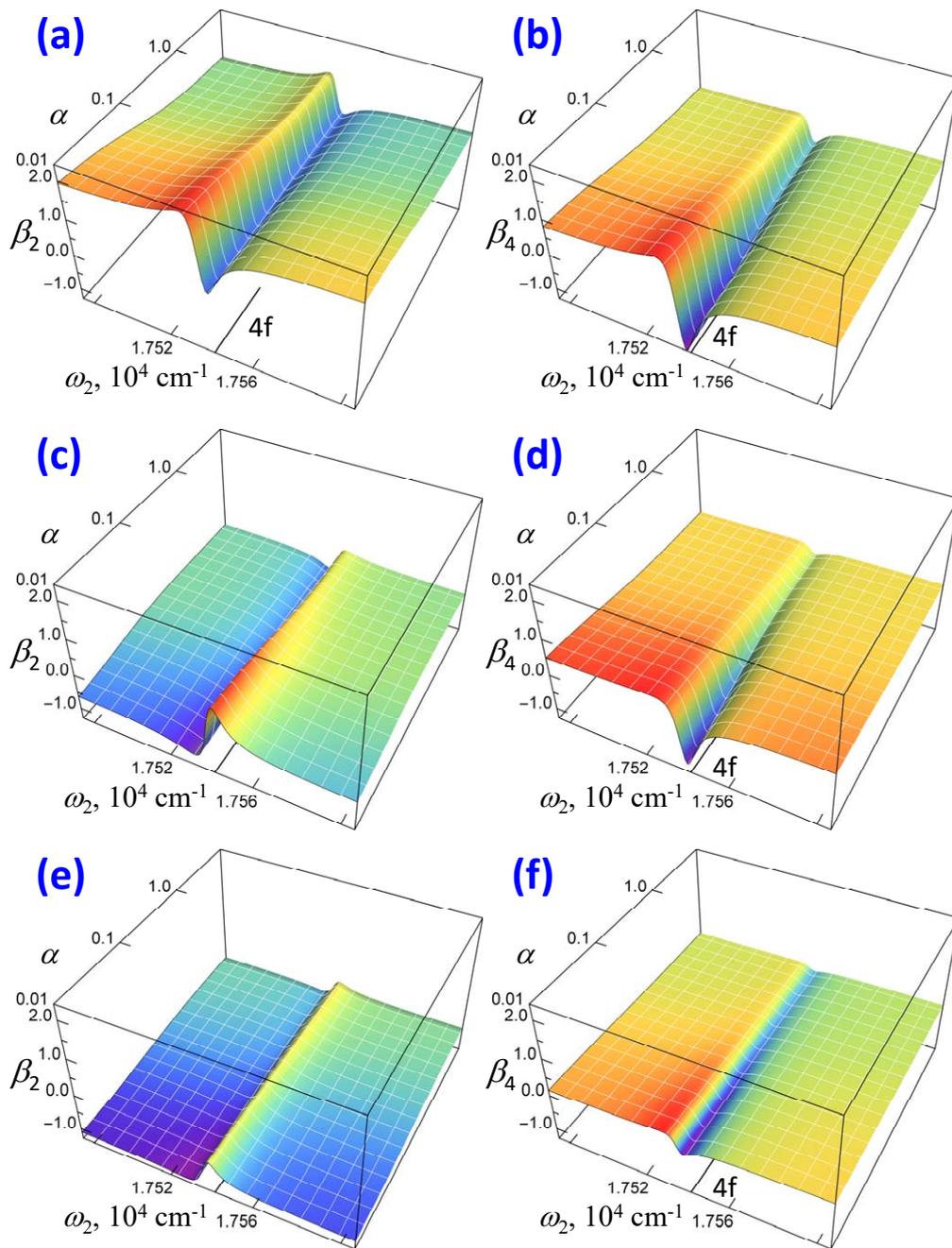


Рис. 5.5: Профиль параметров асимметрии в зависимости от энергии сканирующего поля и величины сверхтонкого расщепления. (a,b) - поля линейно поляризованы в одном направлении, (c,d) - поля круговой поляризации противоположных спиральностей, (e,f) - поля одинаковой спиральности.

например циркулярного дихроизма. Соответственно, остальные дифференциальные характеристики, такие как параметры угловой асимметрии или линейный дихроизм, могут использоваться для верификации извлеченного параметра сверхтонкой структуры. Это принципиально новый метод, позволяющий определить параметры сверхтонкой структуры для частично перекрывающихся подуровней электронной оболочки атома.

## 6 Полный эксперимент по последовательной двойной двухфотонной ионизации атомов инертных газов

В данной главе используются материалы, опубликованные в статьях [A4], [A7], [A35]

Под полным экспериментом понимают набор измерений, которые нужно провести, чтобы полностью восстановить все комплексные амплитуды некоторого процесса. Понятие полного эксперимента существует только в рамках того или иного теоретического подхода, который определяет, какие амплитуды участвуют в процессе.

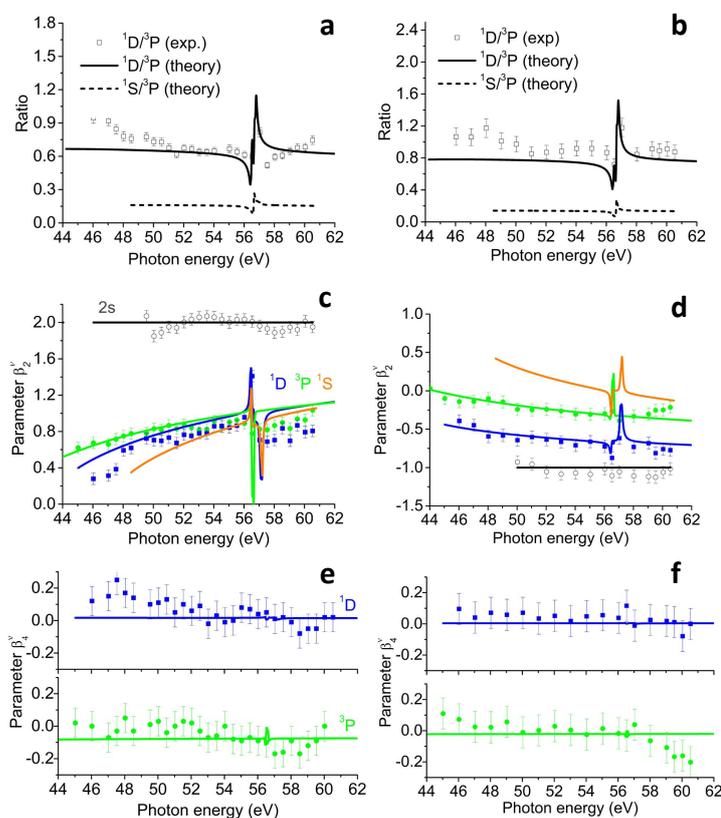


Рис. 6.1: Измеренные и рассчитанные отношения парциальных сечений (a,b), и параметры угловой анизотропии как функция энергии фотона при 2PDI неона полями линейной (левый столбец) и круговой (правый столбец) поляризации для различных термов конечного иона [A4]. Параметры ионизации 2s оболочки атома, используемые для калибровки, показаны черным.

На рис. 6.1 представлены измеренные и рассчитанные параметры

угловой анизотропии при 2PDI атома неона полями линейной и круговой поляризации, а также отношение выхода ионов  $2p^{4,1}D$  и  $2p^{4,3}P$  [A4]. Расчеты выполнены автором диссертации в тех же приближениях, что и в главе 4.1, но представлены в более широком интервале энергии. Наблюдаемое около порога различие на рис. 6.1a,b,c, вероятнее всего, обусловлено серией ридберговских АИС  $2p^{4,1}Snl$ , сходящихся к порогу при 47.9 эВ [283],[284], [285]. в диссертации этот тип АИС был рассмотрен в главе 4.2. Далее, плотная серия двухчастичных АИС атома Ne  $2p^4 3pnl$  около 52.7 эВ [19; 286] косвенно влияет на угловое распределение второго электрона через поляризацию промежуточного иона  $Ne^+$ . С другой стороны, экспериментальная величина  $\beta_2^L$  в диапазоне 58-61 эВ (рис. 6.1c) меньше, чем как измеренные в [23], так и рассчитанные. В свете вышесказанного разумно развить идею полного эксперимента в для энергий фотонов 54-58 эВ, где ни правомерность используемой модели, ни экспериментальные данные не вызывают вопросов.

Сперва рассмотрим полный эксперимент в модели Купера-Заре (глава 3.3), то есть пренебрегая зависимостью от терма амплитуд фотоионизации. Интегрируя дипольную часть (2.21) с динамическим параметром в модели Купера-Заре (3.23) по углам испускания первого и второго электрона, получаются выражения для параметров угловой анизотропии:

$$\begin{aligned}\beta_2^{lin} &= -4 \frac{\mathcal{B}_{202} + \mathcal{B}_{022} + \mathcal{B}_{222}}{\mathcal{B}_{000} + 4\mathcal{B}_{220}}, \\ \beta_4^{lin} &= \frac{4\mathcal{B}_{224}}{\mathcal{B}_{000} + 4\mathcal{B}_{220}},\end{aligned}\tag{6.1}$$

$$\begin{aligned}\beta_2^{+\pm} &= \frac{2\mathcal{B}_{022} + 2\mathcal{B}_{202} - \mathcal{B}_{222} \pm \mathcal{B}_{112}}{\mathcal{B}_{000} \mp \mathcal{B}_{110} + \mathcal{B}_{220}}, \\ \beta_4^{+\pm} &= \frac{\mathcal{B}_{224}}{\mathcal{B}_{000} \mp h_1 \mathcal{B}_{110} + \mathcal{B}_{220}}.\end{aligned}\tag{6.2}$$

Для краткости, здесь используются те же модифицированные динамические параметры  $\mathcal{B}_{k_1 k_2 k_3}$ , что и в (5.20). Динамический параметр  $B[k_i, k_\gamma, k]$  является произведением (3.19) и (3.20), в предположении, что первый

электрон не наблюдается ( $k_1 = 0$ ):

$$B[k_i, k_\gamma, k] = 6(-1)^{L_f} \tilde{h}_{k_i} \left\{ \begin{matrix} 1 & 1 & k_i \\ & 1 & L_f \end{matrix} \right\} \sum_{l_1=0,2} \left\{ \begin{matrix} 1 & 1 & k_i \\ & 1 & l_1 \end{matrix} \right\} |d_{l_1}^{(1)}|^2 \\ \times \sum_{\substack{l_2=0,2 \\ l_2'=0,2}} \hat{l}_2 \hat{l}_2' (l_2 0, l_2' 0 | k 0) \left\{ \begin{matrix} 1 & 1 & l_2 \\ & 1 & l_2' \\ k_i & k_\gamma & k \end{matrix} \right\} d_{l_2}^{(2)} d_{l_2'}^{(2)*}. \quad (6.3)$$

где одноэлектронный матричный элемент определен в соответствии с (3.16), фактор деполяризации  $\tilde{h}_{k_i}$  - (3.21). Как первая, так и вторая ступень ионизации определяются двумя комплексными амплитудами  $d_l^{(j)} = |d_l^{(j)}| \exp(i\varphi_l^{(j)})$  ( $j = 1, 2, l = s, d$ ). Динамические параметры каждого шага определяются двумя параметрами: отношением модулей амплитуд  $R_j = |d_s^{(j)}|/|d_d^{(j)}|$  и их относительной фазой  $\varphi^{(j)} = \varphi_s^{(j)} - \varphi_d^{(j)}$ .

Только один параметр, отношение  $R_1 = |d_s^{(1)}|/|d_d^{(1)}|$ , определяет выстроенность и ориентацию промежуточного иона  $\text{Ne}^+(2p^5 2P)$  и выражения (3.3, 3.5, 3.4) после суммирования по тонкой структуре промежуточного иона, принимают вид:

$$\mathcal{A}_{10}^{cir} = \frac{3\sqrt{3}}{4\sqrt{2}} \frac{R_1^2 - \frac{1}{2}}{R_1^2 + 1}, \quad (6.4)$$

$$\mathcal{A}_{20}^{cir} = \frac{1}{2\sqrt{2}} \frac{R_1^2 + \frac{1}{10}}{R_1^2 + 1}, \quad (6.5)$$

$$\mathcal{A}_{20}^{lin} = -\frac{1}{\sqrt{2}} \frac{R_1^2 + \frac{1}{10}}{R_1^2 + 1}. \quad (6.6)$$

Угловые распределения (6.1-6.2) дают для трех термов конечного иона  $2p^4 3P, 1D, 1S$  двенадцать соотношений между  $\beta_{2,4}^\nu$  ( $\nu = L, C$ ) и параметрами  $R_1 = |d_s^{(1)}|/|d_d^{(1)}|$ ,  $R_2 = |d_s^{(2)}|/|d_d^{(2)}|$ ,  $\cos \varphi = \text{Re}(d_s^{(2)} d_d^{(2)*})/|d_s^{(2)} d_d^{(2)}|$ ,  $\sin \varphi = \text{Im}(d_s^{(2)} d_d^{(2)*})/|d_s^{(2)} d_d^{(2)}|$ . Для извлечения комплексных амплитуд следует использовать наиболее надежные данные о  $\beta_k^\nu$ . Например, (6.3) отличается для  $2p^4 3P, 1D, 1S$  только одним  $6j$ -символом. Он приводит к отношению  $1 : -\frac{1}{2} : \frac{1}{10}$  динамического параметра  $B[2, 2, 4]$  для  $1S, 3P$  и  $1D$  состояний конечного иона (см. параграф 3.3). Отсюда  $\beta_4^\nu(1D)$  намного меньше, и, следовательно, хуже подходит для извлечения амплитуд, чем

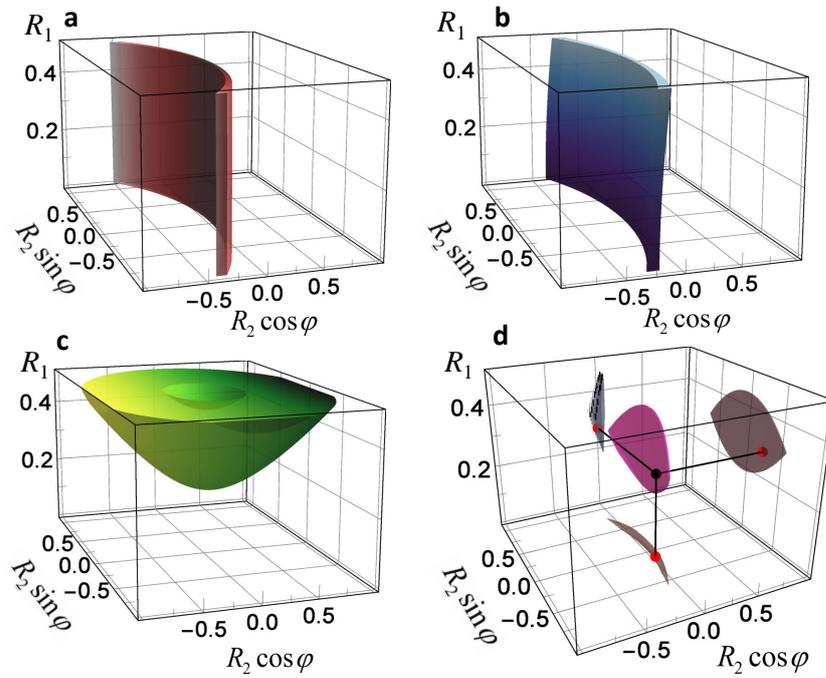


Рис. 6.2: Области, ограниченные измерением различных параметров угловой анизотропии второго фотоэлектрона: (a)  $\beta_2^{lin}$ , (b)  $\beta_2^{cir}$ , (c)  $\beta_4^{lin}$ , (d) - область перекрывания разрешенных объемов и ее проекции.

$\beta_4^\nu(^3P)$ .

На рисунке (6.2) проиллюстрирована процедура извлечения отношений амплитуд ионизации в процессе 2PDI неона в состояние  $Ne^{++}2p^4^3P$  с использованием экспериментальных данных рис. 6.1 ([A4]). Измерение одного параметра анизотропии устанавливает связь между тремя величинами, определяющими амплитуды ( $|R_1|, \Re[R_2], \Im[R_2]$ ), то есть образует поверхность; наличие погрешности превращает поверхность в трехмерную фигуру. Пересечение разрешенных объемов и есть реализация полного эксперимента. При уменьшении погрешности измерений разрешенный объем сжимается в две разрешенные точки, так как фаза между амплитудами определяется с точностью до замены  $\varphi \rightarrow \pi - \varphi$ . Так как модуль  $|R_1|$  уже определен, то измерения одного параметра первого фотоэлектрона достаточно, чтобы также извлечь амплитуды первой ступени.

**Положение, выносимое на защиту 5:**

Для процесса 2PDI возможна реализация полного эксперимента, то есть извлечение всех комплексных амплитуд процесса из измеряемых величин. А

именно, измерение параметров угловой анизотропии  $\beta_{2,4}^{l,c}$  второго электрона в 2PDI полями линейной и круговой поляризации позволяет, в приближении независимых от терма состояний непрерывного спектра, извлечь все комплексные амплитуды ионизации второй ступени, и, в дополнение, определить модуль отношения амплитуд первой ступени. При дополнительном измерении какого либо из  $\beta_{2,4}^{l,c}$  параметра угловой анизотропии первого электрона, возможно извлечь и фазу амплитуды первой ступени.

Если зависимостью от терма нельзя пренебречь, то число каналов увеличивается. Например, для 2PDI в ион  $2p^{4,3}P$  существует три канала  $ks^2P$ ,  $kd^2P$ ,  $ks^2D$ :

$$\omega_2 + Ne^+(2s^22p^5\ ^2P) \rightarrow Ne^{2+}(2s^22p^4\ ^3P) + \begin{cases} e^-(ks) : \ ^2P; \\ e^-(kd) : \ ^2P; \\ e^-(ks) : \ ^2D. \end{cases} \quad (6.7)$$

В модели Купера-Заре две последние амплитуды пропорциональны: амплитуда ионизации в  $kd^2D$  канал относится к  $kd^2P$  как  $\sqrt{3}$  (3.16). Отклонения от этой модели возникают, если в непрерывном спектре иона присутствуют некоторые структурные особенности, например АИС (см. главу 4.1), тогда вторую ступень 2PDI определяют два комплексных отношения. С имеющимся набором экспериментальных данных без дополнительных предположений выполнить полный эксперимент невозможно. В рассматриваемом случае такими дополнительными предположениями являются: предположение о постоянности  $R_1$  и фазы между  $ks^22P$  и  $kd^2P$  каналами в области нижнего АИС  $^2D$ . Это предположения представляются обоснованными, так как нет никакой структуры в спектре атома или иона, которые могли бы вызвать резкую модуляцию в пределах 0.5 эВ (см. рис. 6.3а).

При учете зависимости от терма динамический параметр  $B[k_i, k_\gamma, k]$  является произведением (3.12) и (3.13), также в предположении, что первый

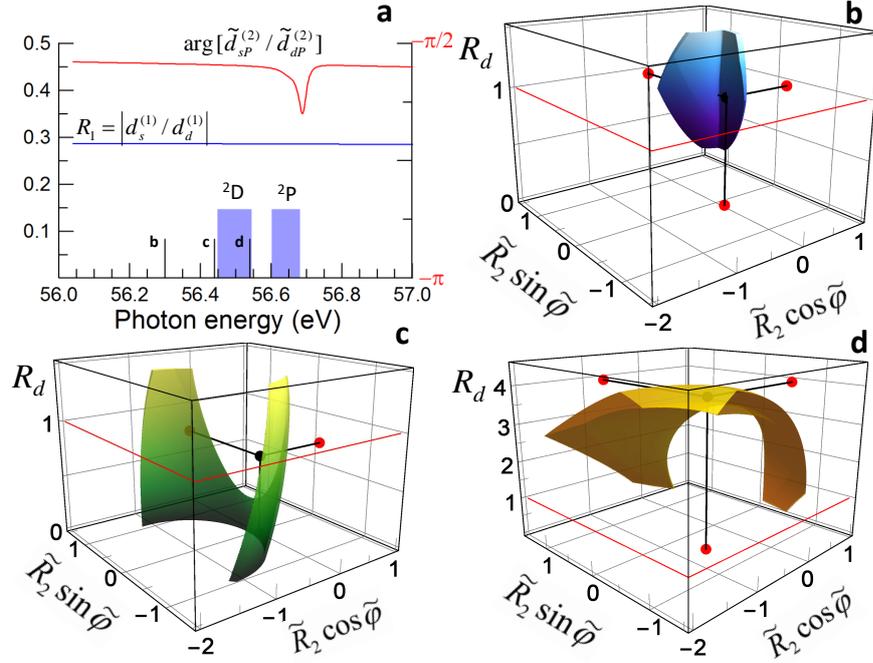


Рис. 6.3: Отношение  $R_1$  и фаза между  $s^2P$  и  $d^2P$  каналами в области АИС (а). Разрешенные области отношения амплитуд и их относительной фазы для различных значений энергии фотона (b,c,d).

электрон не наблюдается ( $k_1 = 0$ ):

$$\begin{aligned}
B[k_i, k_\gamma, k] &= (-1)^{L_f+k_i} \tilde{h}_{k_i} \sum_{l_1=0,2} \left\{ \begin{matrix} 1 & 1 & l_1 \\ 1 & 1 & k_i \end{matrix} \right\} |D_{l_1 1}^{(1)}|^2 \\
&\times \sum_{\substack{l_2 L_2 \\ l'_2 L'_2}} (-1)^{L_2} \hat{l}_2 \hat{l}'_2 \hat{L}_2 \hat{L}'_2 (l_2 0, l'_2 0 | k 0) \left\{ \begin{matrix} 1 & 1 & L_2 \\ 1 & 1 & L'_2 \\ k_i & k_\gamma & k \end{matrix} \right\} \\
&\times \left\{ \begin{matrix} L_2 & L'_2 & k \\ l'_2 & l_2 & L_f \end{matrix} \right\} D_{l_2 L_2}^{(2)} D_{l'_2 L'_2}^{(2)*}. \tag{6.8}
\end{aligned}$$

$\tilde{h}_0 = 1$ ,  $\tilde{h}_1 = \frac{7}{9}$ ,  $\tilde{h}_2 = \frac{1}{3}$  - фактор деполяризации (3.14).

В области  $^2P$  резонанса, отношения  $\tilde{R}_2 = \left| \tilde{d}_{sP}^{(2)} / \tilde{d}_{dD}^{(2)} \right|$ ,  $R_d = \left| \tilde{d}_{dP}^{(2)} / \tilde{d}_{dD}^{(2)} \right|$  и фаза  $\tilde{\varphi} = \arg \left( \tilde{d}_{sP}^{(2)} / \tilde{d}_{dD}^{(2)} \right)$  могут быть выбраны как параметры, которые должны быть извлечены из эксперимента, предполагая, что  $R_1$  и  $\arg[\tilde{d}_{sP}^{(2)} / \tilde{d}_{dP}^{(2)}]$  определены при чуть более низкой энергии в модели Купера-Заре.

Рисунок 6.3 иллюстрирует процедуру извлечения амплитуд в окрестности АИС в приближении  $LS$ -связи. Панель (рис. 6.3а) показывает

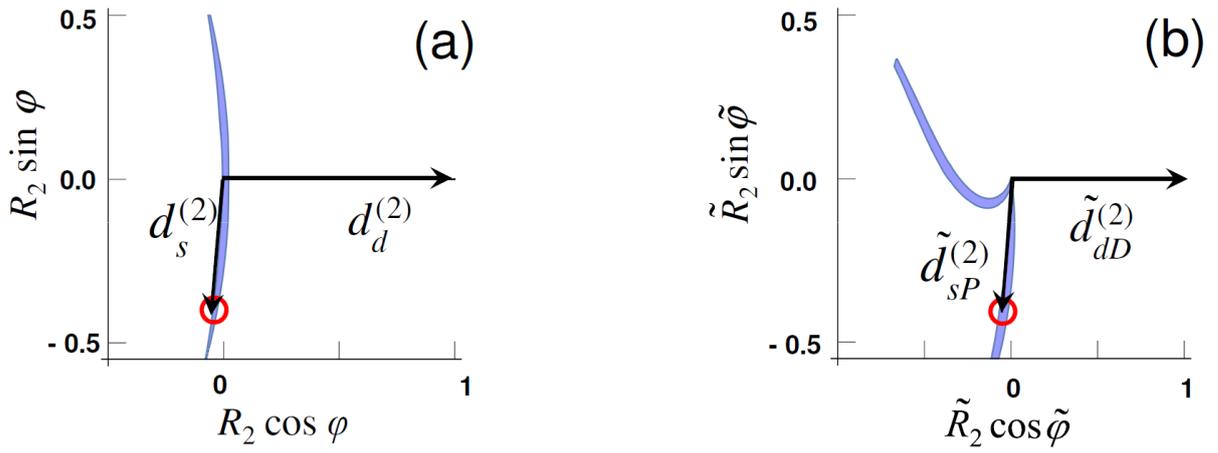


Рис. 6.4: Две версии полного эксперимента:(a) в модели Купера-Заре (нерезонансная) и (b) в  $LS$ -схеме связи (резонансная).

разрешенный объем в области гладкого непрерывного спектра. В окрестности  ${}^2D$  резонанса (рис. 6.3b)  ${}^2D$  канал становится сильнее,  $R_d$  уменьшается, и разрешенный объем прижимается к плоскости  $R_d = 0$ . В окрестности  ${}^2P$  резонанса (рис. 6.3c)  ${}^2D$  и  ${}^2P$  амплитуды уменьшаются и увеличиваются, соответственно, разрешенное пространство растягивается вдоль  $R_d$  оси и меняется фаза  $\tilde{\varphi}$ . Последнее изменение лучше видно на рис. 6.3d с дальнейшим ростом энергии, когда разрешенный объем поворачивается вокруг оси  $R_d$ .

Рисунок 6.4 показывает сечение разрешенных объемов (6.2d) и (6.3a) в области гладкого непрерывного спектра, где модель Купера-Заре справедлива  $\tilde{R}_2 \rightarrow R_2$ ,  $R_d \rightarrow 1$ ,  $\tilde{\varphi} \rightarrow \varphi$ , и демонстрирует как версии полного эксперимента в модели Купера-Заре (нерезонансная) и в  $LS$ -схеме связи (резонансная) сходятся.

Зная амплитуды и фазы всех разрешенных каналов, можно определить любую характеристику процесса и/или конечной системы. Например, плотность заряда электронного облака определяется оператором  $Q = \sum_n \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n)$ , где  $\mathbf{r}_n$  координата  $n$ -го электрона. Плотности электронного облака остаточного иона  $\text{Ne}^+(2p^5 {}^2P)$

$$N(\mathbf{r}) = C \sum_{lmm_s} \sum_{MM'M_S} \langle {}^2P_{MM_S}, lmm_s | D_\nu | 0 \rangle \langle {}^2P_{M'M_S}, lmm_s | D_\nu | 0 \rangle^* \times \langle {}^2P_{MM_S}, lmm_s | \sum_{n=1}^9 \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n) | {}^2P_{M'M_S}, lmm_s \rangle, \quad (6.9)$$

здесь  $D_\nu = \sum_{n=1}^{10} (r_\nu)_n$  - компонента дипольной сферической гармоник,  $\nu = 0$  для линейно поляризованного поля,  $\nu = \pm 1$  - спиральность для поля круговой поляризации,  $M(M')$  и  $M_S$  проекции орбитального и спинового момента;  $m$  и  $m_s$  соответствующие проекции электрона,  $C$  - нормирующая константа.

Состоянии иона (6.9) включает  $N_{core}(\mathbf{r})$  - форму электронного облака 1s и 2s оболочек и облака его валентной оболочки  $Ne^{2+}(2p^{42S_f+1}L_f)$ :  $N(\mathbf{r}) = N_{2p}(\mathbf{r}) + N_{core}(\mathbf{r})$ . Облако 2p-оболочки с волновой функцией  $R_{2p}^{(j)}(r)$ :

$$N_{2p}(\mathbf{r}) \equiv N_{L_f}^{(j)}(\mathbf{r}) = C^{(j)} |R_{2p}^{(j)}(r)|^2 \left( 1 + \alpha_2^{(j)} \mathcal{A}_{20}^{(j)} P_2(\cos \theta) \right), \quad (6.10)$$

$$\alpha_2 = \sqrt{6} \hat{L}_f \sum_{L'S'} (-1)^{L_f+L'} \left( G_{S'L'}^{S_f L_f (j)} \right)^2 \left\{ \begin{matrix} 1 & 1 & 2 \\ L_f & L_f & L' \end{matrix} \right\}, \quad (6.11)$$

и  $L'S'$  принимает значения  ${}^3P, {}^1D, {}^1S$ ;  $G_{S'L'}^{S_f L_f (2)} = (p^3 L'S' | \} p^4 L_f S_f)$ , то есть  $L_f, S_f$  это  ${}^3P, {}^1D, {}^1S$  и  $L'S'$  это  ${}^2P, {}^2D, {}^4S$ . Выстроенность иона (6.6) определяет форму электронного облака P-состояния, в то время как ориентация (6.4) показывает среднюю проекцию момента на  $\langle L_z \rangle = \sqrt{\frac{2}{3}} \mathcal{A}_{10}$ .

Чтобы получить плотность распределения заряда фотоэлектрона, используется оператор  $Q = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{ph})$ , где  $\mathbf{r}_{ph}$  координата фотоэлектрона. Пространственное распределение показано на рисунке (6.5d-f) и описывается той же формулой, что и угловое распределение с параметрами  $\beta_2^\nu, \beta_4^\nu$ , определяемыми (6.3) с заменой  $D_{l_2 L_2}^{(2)} \rightarrow D_{l_2 L_2}^{(2)} R_{El_2 L_2}(r)$ , где  $R_{El_2 L_2}(r)$  - радиальная функция фотоэлектрона с кинетической энергией  $E$ , орбитальным моментом  $l_2$ , для полного момента  $L_2$  системы:

$$N(\mathbf{r}) = N^{(n)} |R_{2p}^{(n)}|^2 \left( 1 + 3 \hat{L}_i \sum_{k_i L_b} (-1)^{L_i+k_i+L_b} G(L_b)^2 \left\{ \begin{matrix} 1 & 1 & k_i \\ L_i & L_i & L_b \end{matrix} \right\} (10, 10 | k_i 0) A_{k_i 0} P(\cos \theta) \right) \quad (6.12)$$

Вне резонансов формы электронных облаков первой и второй степени похожи (левый и средний столбцы 6.5), с той разницей, что для первой степени облака более протяженные, вследствие меньшего кулоновского

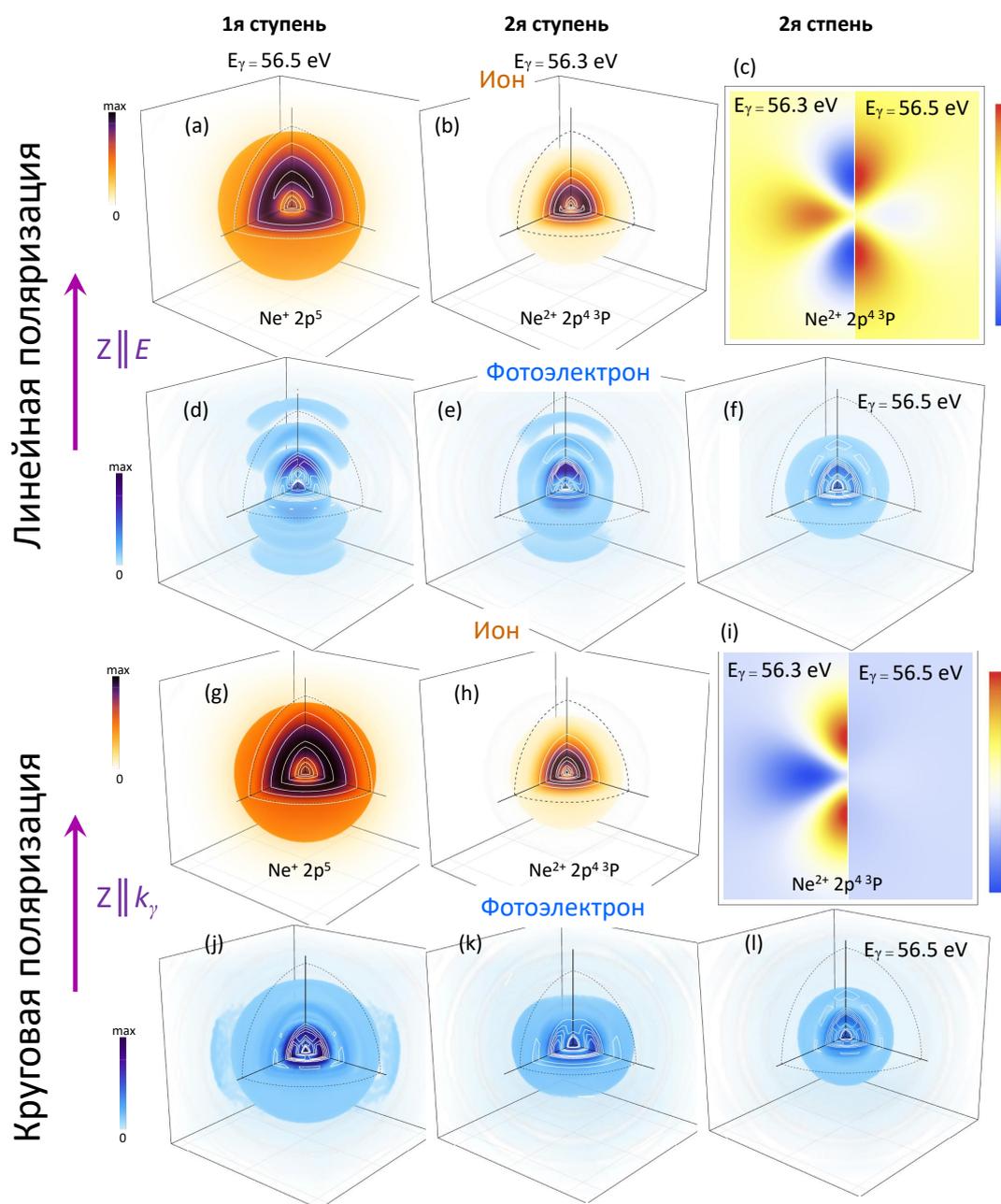


Рис. 6.5: Плотность заряда электронного облака связанных (ионных) и свободных (фото) электронов для первой ступени (левый столбец), второй ступени при энергии соответствующей гладкому непрерывному спектру (средний столбец) и резонансу (правый столбец).

заряда иона  $\text{Ne}^+$ . В окрестности резонанса второй ступени 2PDI фотоэлектронное облако становится более изотропным (6.5f,1) а форма ионного облака инвертируется (6.5с).

## 7 Заключение

В диссертации представлен теоретический подход для описания широкого класса поляризационных и корреляционных явлений проявляющихся в нелинейных процессах, происходящих в атомах под действием коротких интенсивных импульсов излучения вакуумно-ультрафиолетового и рентгеновского диапазонов. Практические расчеты были выполнены для валентных оболочек атомов инертных газов. Естественным продолжением исследований является рассмотрение более глубоких, чем валентная, оболочек. В первую очередь это касается оболочек с главным квантовым числом на единицу меньше валентной, таких как 3d криптона или 4d ксенона, для которых можно ожидать большого многообразия поляризационных эффектов. При этом умеренная разница по энергии с валентной допускает существенные корреляции между электронами.

Другим важным направлением развития является применение изложенного в диссертации метода к описанию последующих ступеней кратной ионизации. Представленные в диссертации результаты были посвящены процессам, происходящим с формированием ионов с зарядом не больше 3, в то время, как эксперимента по фотоэлектронной спектроскопии уже допускаю регистрацию электронов, соответствующих формированию иона с зарядом 5-6. Описание дальнейших ступеней кратной ионизации ставит перед теорией дополнительные задачи, такие как учет более высоких рангов поляризации промежуточного иона и участие экзотичных частично-дырочных конфигураций, образование которых возможно только за счет цепочки быстрых последовательных актов поглощения фотонов. Изложенный в диссертации подход позволяет такого рода обобщения.

Автор выражает глубокую признательность д.ф.м.н. А. Н. Грум-Гржимайло за многолетнее сотрудничество, многочисленные стимулирующие дискуссии и идеи, д.ф.м.н. С. И. Страховой за неоценимое участие и советы. Также автор выражает признательность группам ученых-экспериментаторов работающих на лазерах на свободных электронах под руководством проф. М. Мейера, проф. К. Уеда, проф. Дж. Самсоне, проф. Р. Мосхаммера, за уникальную возможность выполнять совместные теоретически и экспериментальные исследования.

## Список публикаций по теме работы

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

- A1. **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. — 2023. — Vol. 107, no. 1. — P. 013111. — **IF = 2,6 (WoS)**, общий объем статьи=0.7 п.л., личный вклад=0.1 п.л.
- A2. Popova M. M., Kiselev M. D., Burkov S. M., **Gryzlova, E. V.**, Grum-Grzhimailo A. N. *Spectroscopic Peculiarities at Ionization of Excited  $2p^5(2P^{\circ}J_f)3s[K]0,1,2$  States of Ne: Cooper Minima and Autoionizing Resonances* // Atoms. — 2022. — Vol. 10, no. 4. — **IF = 1,7 (WoS)**, общий объем статьи=0.81 п.л., личный вклад=0.15 п.л.
- A3. Kiselev M. D., Carpeggiani P. A., **E V Gryzlova**, Burkov S. M., Reduzzi M., Dubrouil A., Facciala 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. — Nov. — Vol. 53, no. 24. — P. 244006. — **IF = 1,7 (WoS)**, общий объем статьи=0.7 п.л., личный вклад=0.1 п.л.
- A4. 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. — P. 170–177. — **IF = 19,684 (WoS)**, общий объем статьи=0.56 п.л., личный вклад=0.25 п.л.

- A5. **Gryzlova E. V.**, Grum-Grzhimailo A. N., Kiselev M. D., Burkov S. M. *Two-photon sequential double ionization of argon in the region of Rydberg autoionizing states of Ar<sup>+</sup>* // European Physical Journal D. — 2019. — Vol. 73. — P. 93. — **IF = 1,45 (WoS)**, общий объем статьи=0.43 п.л., личный вклад=0.35 п.л.
- A6. **Gryzlova E.V.**, Grum-Grzhimailo A. N. *Effects of Hyperfine Interaction in Atomic Photoionization* // Progress in Photon Science: Recent Advances (eds. K. Yamanouchi, S. Tunic, V. Makarov ). Vol. 119. — Switzerland : Springer Cham., 2019. — P. 243–261. — (Springer Series in Chemical Physics). — **SJR = 0,112 (Scopus)**, общий объем статьи=1.18 п.л., личный вклад=0.95 п.л.
- A7. Grum-Grzhimailo A. N., **Gryzlova E.V.** *New Trends in ‘Complete’ Experiment on Atomic Photoionization* // Progress in Photon Science: Recent Advances (eds. K. Yamanouchi, S. Tunic, V. Makarov ). Vol. 119. — Switzerland : Springer Cham., 2019. — P. 263–282. — (Springer Series in Chemical Physics). — **SJR = 0,112 (Scopus)**, общий объем статьи=1.25 п.л., личный вклад=0.75 п.л.
- A8. 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., Fanis A. D., Demidovich A., Ferrari E., Finetti P., Glaser L., Knie A., Lindahl A. O., Plekan O., Mahne N., Mazza T., Raimondi L., Roussel E., Scholz F., Seltmann 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* // Nature Communications. — 2018. — Vol. 9. — P. 4659. — **IF = 16,6 (WoS)**, общий объем статьи=0.5 п.л., личный вклад=0.2 п.л.
- A9. 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* // Physical Review A. — 2018. — Vol. 98,

- но. 3. — P. 033408. — **IF = 2,6 (WoS)**, общий объем статьи=0.44 п.л., личный вклад=0.15 п.л.
- A10. 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* // Journal of Optics. — 2018. — Vol. 20, no. 2. — P. 024005. — **IF = 2,1 (WoS)**, общий объем статьи=0.81 п.л., личный вклад=0.32 п.л.
- A11. 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. — **IF = 1,29 (WoS)**, общий объем статьи=1.5 п.л., личный вклад=0.9 п.л.
- A12. **Gryzlova E. V.**, O’Keeffe P., Cubaynes D., Garcia G. A., Nahon L., Grum-Grzhimailo A. N., Meyer M. *Isotope effects in resonant two-color photoionization of Xe in the region of the  $5p^5(^2P_{1/2})4f[5/2]_2$  autoionizing state* // New Journal of Physics. — 2015. — Vol. 17, no. 4. — P. 043054. — **IF = 3,3 (WoS)**, общий объем статьи=0.81 п.л., личный вклад=0.65 п.л.
- A13. **Gryzlova E.V.**, 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. — **IF = 1,9 (WoS)**, общий объем статьи=0.44 п.л., личный вклад=0.35 п.л.
- A14. **Gryzlova E.V.**, Grum-Grzhimailo A. N., Kuzmina E. I., Strakhova S. I. *Sequential two-photon double ionization of noble gases by circularly polarized XUV radiation* // Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics. — 2014. — Vol. 47, no. 19. — P. 195601. — **IF = 1,7 (WoS)**, общий объем статьи=0.69 п.л., личный вклад=0.55 п.л.
- A15. Grum-Grzhimailo A. N., **Gryzlova E.V.** *Nondipole effects in the angular distribution of photoelectrons in two-photon two-color above-threshold atomic ionization* // Physical Review A: Atomic,

- Molecular, and Optical Physics. — 2014. — Vol. 89, no. 4. — P. 043424. — **IF = 2,97 (WoS)**, общий объем статьи=0.75 п.л., личный вклад=0.45 п.л.
- A16. **Gryzlova E.V.**, Grum-Grzhimailo A. N., Strakhova S. I., Meyer M. *Non-dipole effects in the angular distribution of photoelectrons in sequential two-photon double ionization: argon and neon* // Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics. — 2013. — Vol. 46, no. 16. — P. 164014. — **IF = 1,7 (WoS)**, общий объем статьи=0.38 п.л., личный вклад=0.3 п.л.
- A17. O'Keeffe P., **Gryzlova E. V.**, Cubaynes D., Garcia G. A., Nahon L., Grum-Grzhimailo A. N., Meyer M. *Isotopically resolved photoelectron imaging unraveling complex atomic autoionization dynamics* // Physical Review Letters. — 2013. — Vol. 111, no. 24. — P. 243002. — **IF = 8,1 (WoS)**, общий объем статьи=0.31 п.л., личный вклад=0.12 п.л.
- A18. Grum-Grzhimailo A., **Gryzlova E.V.**, Meyer M. *Non-dipole effects in the angular distribution of photoelectrons in sequential two-photon atomic double ionization* // Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics. — 2012. — Vol. 45, no. 21. — P. 215602. — **IF = 1,7 (WoS)**, общий объем статьи=0.56 п.л., личный вклад=0.34 п.л.
- A19. Rouzee A., Johnsson P., **Gryzlova E.V.**, Fukuzawa H., Yamada A., Siu W., Huismans Y., Louis E., Bijkerk F., Holland D. M. P., Grum-Grzhimailo A. N., Kabachnik N. M., Vrakking M. J. J., Ueda K. *Angle-resolved photoelectron spectroscopy of sequential three-photon triple ionization of neon at 90.5 eV photon energy* // Physical Review A: Atomic, Molecular, and Optical Physics. — 2011. — Vol. 83, no. 3. — 031401(R). — **IF = 2,97 (WoS)**, общий объем статьи=0.25 п.л., личный вклад=0.1 п.л.
- A20. Fritzsche S., Grum-Grzhimailo A. N., **Gryzlova E. V.**, Kabachnik N. M. *Sequential two-photon double ionization of the 4d shell in xenon* // Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics. — 2011. — Vol. 44, no. 17. — P. 175602. — **IF = 1,7 (WoS)**, общий объем статьи=0.63 п.л., личный вклад=0.38 п.л.

- A21. **Gryzlova E.V.**, Ma R., Fukuzawa H., Motomura K., Yamada A., K.Ueda, Grum-Grzhimailo A., Kabachnik N., Rouzée A., Hundermark A., Vrakking M., Johnsson P., Nagaya K., Yase S., Mizoguchi Y., Yao M., Nagasono M., Tono K., Togashi T., Y.Senba, Ohashi H., Yabashi M., Ishikawa T. *Doubly resonant three-photon double ionization of Ar atoms induced by an EUV free electron laser // Physical Review A: Atomic, Molecular, and Optical Physics.* — 2011. — Vol. 84, no. 6. — P. 063405. — **IF = 2,97 (WoS)**, общий объем статьи=0.25 п.л., личный вклад=0.15 п.л.
- A22. Meyer M., Cubaynes D., Dardis J., Hayden P., Hough P., Richardson V., Kennedy E. T., Costello J. T., Düsterer S., Li W. B., Radcliffe P., Redlin H., Feldhaus J., Strakhova S. I., **Gryzlova E. V.**, Grum-Grzhimailo A. N., Taïeb R., Maquet A. *Two-Color Experiments in the Gas Phase at FLASH // Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena.* — 2010. — Vol. 181, no. 2. — P. 111–115. — **IF = 1,9 (WoS)**, общий объем статьи=0.69 п.л., личный вклад=0.2 п.л.
- A23. **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 // Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics.* — 2010. — Vol. 43, no. 22. — P. 225602. — **IF = 1,7 (WoS)**, общий объем статьи=0.75 п.л., личный вклад=0.6 п.л.
- A24. Fukuzawa H., **Gryzlova E.V.**, Motomura K., Yamada A., Ueda K., Grum-Grzhimailo A., Strakhova S., Nagaya K., Sugishima A., Mizoguchi Y., Iwayama H., Yao M., Saito N., Piseri P., Mazza T., Devetta M., Coreno M., Nagasono M., Tono K., Yabashi M., Ishikawa T., Ohashi H., Kimura H., Togashi T., Senba Y. *Photoelectron spectroscopy of sequential three-photon double ionization of Ar irradiated by EUV free-electron laser pulses // Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics.* — 2010. — Vol. 43, no. 11. — P. 111001. — **IF = 1,7 (WoS)**, общий объем статьи=0.25 п.л., личный вклад=0.1 п.л.

- A25. Kurka M., Rudenko A., Foucar L., Kühnel K., Jiang Y., Ergler T., Havermeier T., Smolarski M., Schossler 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. — Vol. 42, no. 14. — P. 141002. — **IF = 1,7 (WoS)**, общий объем статьи=0.31 п.л., личный вклад=0.1 п.л.
- A26. 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. — **IF = 1,7 (WoS)**, общий объем статьи=0.38 п.л., личный вклад=0.22 п.л.
- A27. Grum-Grzhimailo A. N., **Gryzlova E.V.**, Strakhova S. I., Kabachnik N. M., Fritzsche S. *Angular distributions and correlations in sequential two-photon atomic double ionization* // Journal of Physics: Conference Series. — 2009. — Vol. 194, no. 1. — P. 012004. — **SJR = 0,18 (Scopus)**, общий объем статьи=0.69 п.л., личный вклад=0.55 п.л.
- A28. 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. 199801. — **IF = 1,7 (WoS)**, общий объем статьи=0.75 п.л., личный вклад=0.45 п.л.
- A29. Meyer M., Cubaynes D., Glijer D., Dardis J., Hayden P., Hough P., Richardson V., Kennedy E., Costello J., Radcliffe P., Düsterer S., Li W., Azima A., Redlin H., Feldhaus J., Taïeb R., Maquet A., Grum-Grzhimailo A. N., **Gryzlova E. V.**, Strakhova S. I. *Polarization control in atomic two-color above threshold ionization* // Physical Review Letters. — 2008. — Vol. 101, no. 19. — P. 193002. — **IF = 8,1 (WoS)**, общий объем статьи=0.25 п.л., личный вклад=0.1 п.л.

## Публикации в других рецензируемых изданиях

- A30. Четвёркина А. С., Грум-Гржимайло А. Н., **Грызлова Е. В.**, Страхова С. И. *Двойная трехфотонная ионизация атомов с формированием промежуточного поляризованного иона* // Вестник Ужгородского университета, серия 'физика'. — 2013. — т. 34. — с. 132—138. — общий объем статьи=0.44 п.л., личный вклад=0.26 п.л.
- A31. **Грызлова Е. В.**, Грум-Гржимайло А. Н., Кабачник Н. М., С.И.Страхова, Fritzsche S. *Угловые корреляции фотоэлектронов при последовательной двойной двухфотонной ионизации атома аргона* // Вестник Поморского университета, серия 'Естественные и точные науки'. — 2009. — т. 4. — с. 52—58. — общий объем статьи=0.44 п.л., личный вклад=0.35 п.л.
- A32. **Грызлова Е. В.**, Грум-Гржимайло А. Н., S. Fritzsche H. K. adn. *Угловые распределения электронов в последовательной двойной двухфотонной ионизации атомов излучением лазера на свободных электронах* // Вестник Ужгородского университета, серия 'физика'. — 2009. — т. 24. — с. 73—77. — общий объем статьи=0.31 п.л., личный вклад=0.25 п.л.

## Публикация в сборнике трудов конференции

- A33. **Gryzlova E. V.**, Grum-Grzhimailo A. N., Kabachnik N. M., Fritzsche S. *Angular distributions and correlations in sequential three-photon triple atomic ionization* // Journal of Physics: Conference Series. — 2012. — Vol. 388, no. 1. — P. 012031.
- A34. **Грызлова Е.В.**, Грум-Гржимайло А., Кабачник Н., Страхова С. *Современное состояние теории и эксперимента по изучению последовательной двойной двухфотонной ионизации атомов излучением лазера на свободных электронах* // Труды 2-й Всероссийской школы для молодежи «Концентрированные потоки энергии в индустрии наносистем, материалов и живых систем». — Москва, Россия : Издательский дом МГУ, 2-6 ноября 2009.2009. — с. 145—152.

## Другие публикации по теме диссертации

- A35. 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* // *Elettra Highlights 2018–2019*. — 2020. — P. 98–99. — URL: <https://www.elettra.eu/science/highlights.html>.

## Список литературы

1. Einstein A. *Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt / Concerning an Heuristic Point of View Toward the Emission and Transformation of Light* // *Annalen der Physik*. — 1905. — Vol. 322. — P. 132–148.
2. Bizau J. M., Cubaynes D., Richter M., Wulleumier F. J., Obert J., Putaux J. C., Morgan T. J., Kallne E., Sorensen S., Damany A. *First Observation of Photoelectron Spectra Emitted in the Photoionization of a Singly Charged-Ion Beam with Synchrotron Radiation* // *Phys Rev Lett*. — 1991. — Vol. 267. — P. 576.
3. Wabnitz H., Bittner L., Castro A. R. B. de, Dóhrmann R., Güürtler P., Laarmann T., [et al.]. *Multiple ionization of atom clusters by intense soft X-rays from a free-electron laser* // *Nature*. — 2002. — Vol. 420. — P. 482–485.
4. Neutze R., Wouts R., Spoel D. van der, Weckert E., Hajdu J. *Potential for biomolecular imaging with femtosecond X-ray pulses* // *Nature*. — 2000. — Vol. 406. — P. 752.
5. Yoneda H., Inubushi Y., Tanaka T., Yamaguchi Y., Sato F., [et al.]. *Ultra-fast switching of light by absorption saturation in vacuum ultra-violet region* // *Opt. Express*. — 2009. — Vol. 17. — P. 23443.

6. Nagler B., Zastra U., Faustlin R. R., [et al.]. *Turning solid aluminium transparent by intense soft X-ray photoionization* // Nature Phys. — 2009. — Vol. 5. — P. 693.
7. Böhme D. K. *Multiply-charged ions and interstellar chemistry* // Phys. Chem. Chem. Phys. — 2011. — Vol. 13. — P. 18253–18263.
8. Thissen R., Witasse O., Dutuit O., Wedlund C. S., Gronoff G., Lilensten J. *Doubly-charged ions in the planetary ionosphere: a review* // Phys. Chem. Chem. Phys. — 2011. — Vol. 13. — P. 18264–18287.
9. Keldysh L. V. *Ionization in the field of a strong electromagnetic wave* // Sov. Phys. JETP. — 1965. — Vol. 20. — P. 1307–1314.
10. Ландау Л. Д., Лившиц Е. М. *Квантовая механика: нерелятивистская теория*. — М. ФИЗМАТЛИТ, 2004.
11. Balashov V. V., Grum-Grzhimailo A. N., Kabachnik . M. *Polarization and Correlation Phenomena in Atomic Collisions. A Practical Theory Course*. — Kluwer Plenum, New York, 2000.
12. Blum K. *Density Matrix Theory and Applications*. — Plenum, New York, 1996.
13. Варшалович Д., Москалев А. Н., Херсонский В. К. *Квантовая теория углового момента*. — Изд-во <Наука>, Ленингр. отд., Л., 1975.
14. Фергюсон А. *Методы угловых корреляций в гамма-спектроскопии*. — М. АТОМИЗДАТ, 1969. — 1981 (Russ. transl., Mir, Moscow, 1983).
15. Devanathan V. *Angular Momentum Techniques in Quantum Mechanics*. — Kluwer Academic, 2002.
16. Fischer C. F., Brage T., Johansson P. *Computational Atomic Structure. An MCHF Approach*. — IOP Publishing, Bristol, 1997.
17. Derevianko A., Johnson W., Cheng K. *Non-dipole effects in photoelectron angular distributions for rare gas atoms* // Atomic Data and Nuclear Data Tables. — 1999. — Vol. 73. — P. 153–211.
18. Derevianko A., Hemmers O., Oblad S., Glans P., Wang H., [et al.]. *Electric-Octupole and Pure-Electric-Quadrupole Effects in Soft-X-Ray Photoemission* // Phys. Rev. Lett. — 2000. — Vol. 84. — P. 2116.

19. Morgenstern R., Niehaus A., Zimmermann G. *Autoionizing states formed by electron capture in collisions of multiply charged Ne ions with He, H<sub>2</sub> and Xe.* // J. Phys. B: At. Mol. Phys. — 1980. — Vol. 13. — P. 4811–4831.
20. Madden R., Ederer D., Codling K. *Resonances in the Photo-ionization Continuum of Ar I(20 – 150eV)* // Phys. Rev. — 1969. — Vol. 177. — P. 136.
21. Berrah N., Langer B., Bozek J., Gorczyca T. W., Hemmers O., Lindle D. W., Toader O. *Angular-distribution parameters and R-matrix calculations of Ar 3s→np resonances* // J. Phys. B. — 1996. — Vol. 29. — P. 5351.
22. Saquet N., Holland D., Pratt S., Cubaynes D., Tang X., Garcia G., Nahon L., Reid K. *Effect of electronic angular momentum exchange on photoelectron anisotropy following the two-color ionization of krypton atoms* // Phys. Rev. A. — 2016. — Vol. 93. — P. 033419–033419.
23. Braune M., Hartmann G., Ilchen M., Knie A., Lischke T., Reinkoster 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.* // J. Mod. Opt. — 2016. — Vol. 63. — P. 324–333.
24. Ackermann W., Asova G., Ayvazyan V., Azima A., boi N., [et al.]. *Operation of a free-electron laser from the extreme ultraviolet to the water window* // Nature Photonics. — 2007. — Vol. 1. — P. 336–342.
25. Allaria E., Appio R., Badano L., Barletta W., Bassanese S., [et al.]. *Highly coherent and stable pulses from the FERMI seeded free-electron laser in the extreme ultraviolet* // Nature Photonics. — 2012. — Vol. 6. — P. 699–704.
26. Shintake T., Tanaka H., Hara T., [et al.]. *A compact free-electron laser for generating coherent radiation in the extreme ultraviolet region* // Nature Photonics. — 2008. — Vol. 2. — P. 555–559.

27. Emma P., Akre R., Arthur J., Bionta R., Bostedt C., Bozek J., [et al.]. *First lasing and operation of an angstrom-wavelength free-electron laser* // Nature Photonics. — 2010. — Vol. 4. — P. 641.
28. Geloni G., Saldin E., Samoylova L., Schneidmiller E., Sinnl H., Tschentscher T., Yurkov M. *Coherence properties of the European XFEL* // New J. Phys. — 2010. — Vol. 12. — P. 035021.
29. Bartels R. A., Paul A., Green H., Kapteyn H. C., Murnane M. M., [et al.]. *Generation of Spatially Coherent Light at Extreme Ultraviolet Wavelengths* // Science. — 2002. — Vol. 297. — P. 376.
30. Krausz F., Ivanov M. *Attosecond physics* // Rev. Mod. Phys. — 2009. — Vol. 81. — P. 163.
31. Wang Y., Granados E., Pedaci F., Alessi D., Luther B., Berrill M., Rocca J. J. *Phase-coherent, injection-seeded, table-top soft-X-ray lasers at 18.9 nm and 13.9 nm* // Nature Photon. — 2008. — Vol. 2. — P. 94.
32. Costello J. *From tiny seeds to coherent beams* // Nature Photonics. — 2008. — Vol. 2. — P. 67–68.
33. Suckewer S., Jaegl P. *X-Ray laser: past, present, and future* // Laser Phys. Lett. — 2009. — Vol. 6. — P. 411.
34. Rohringer N., Ryan D., London R. A., Purvis M., Albert F., [et al.]. *Atomic inner-shell X-ray laser at 1.46 nanometres pumped by an X-ray free-electron laser* // Nature. — 2012. — Vol. 481. — P. 488.
35. McNeil B. W. J., Thompson N. R. *X-ray free-electron lasers* // Nature Photonics. — 2010. — Vol. 4. — P. 814–821.
36. Ayvazyan V., Baboi N., Bähr J., Balandin V., Beutner B., Brand A., [et al.]. *First operation of a free-electron laser generating GW power radiation at 32 nm wavelength* // Eur. Phys. J. D. — 2006. — Vol. 37. — P. 297.
37. Andruszkow J., Aune B., Ayvazyan V., Baboi N., Bakker R., Balakin V., [et al.]. *First Observation of Self-Amplified Spontaneous Emission in a Free-Electron Laser at 109 nm Wavelength* // Phys. Rev. Lett. — 2000. — Vol. 85. — P. 3825–3829.

38. Bozek J. *AMO instrumentation for the LCLS X-ray FEL* // Eur. Phys. J. — 2009. — Vol. 169. — P. 129.
39. Lambert G., Hara T., Garzella D., Tanikawa T., Labat M., Carre B., Kitamura H., Shintake T., Bougeard M., Inoue S., Tanaka Y., Salieres P., Merdji H., Chubar O., Gobert O., Tahara K., Couprie M. E. *Injection of harmonics generated in gas in a free-electron laser providing intense and coherent extreme-ultraviolet light* // Nature Physics. — 2008. — Vol. 4. — P. 296–300.
40. Mandel L., Wolf E. *Coherence properties of optical fields* // Rev. Mod. Phys. — 1965. — Vol. 37. — P. 231.
41. Berrah N., Bozek J., Costello J. T., Düstererd S., Fang L., Feldhaus J., [et al.]. *Non-linear processes in the interaction of atoms and molecules with intense EUV and X-ray fields from SASE free electron lasers (FELs)* // J. Mod. Opt. — 2010. — Vol. 57. — P. 1015.
42. Bostedt C., Bozek J. D., Bucksbaum P. H., Coffee R. N., Hastings J. B., [et al.]. *Ultra-fast and ultra-intense x-ray sciences: first results from the Linac Coherent Light Source free-electron laser* // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. — 2013. — Vol. 46. — P. 164003.
43. Feldhaus J., Krikunova M., Meyer M., Möller T., Moshhammer R., Rudenko A., Tschentscher T., Ullrich J. *AMO science at the FLASH and European XFEL free-electron laser facilities* // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. — 2013. — Vol. 46. — P. 164002.
44. Yabashi M., Tanaka H., Tanaka T., Tomizawa H., Togashi T., [et al.]. *Compact XFEL and AMO sciences: SACLA and SCSS* // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. — 2013. — Vol. 46. — P. 164001.
45. Moshhammer R., Jiang Y., Foucar L., Rudenko A., Ergler T., Schröter C., Lüdemann S., Zrost K., Fischer D., Titze J. *Few-Photon Multiple Ionization of Ne and Ar by Strong Free-Electron-Laser Pulses* // Phys. Rev. Lett. — 2007. — Vol. 98. — P. 203001.

46. 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. — R9.
47. Laulan S., Bachau H. *Correlation effects in two-photon single and double ionization of helium* // Phys. Rev. A. — 2003. — Vol. 68. — P. 013409.
48. Braune M., Reinköster A., Viefhaus J., Lohmann B., Becker U. *Book of abstracts XXV Int. Conf. on Photonic, Electronic and Atomic Collisions (ICPEAC)* //. — Freiburg, Germany, 2007. — Fr034.
49. Sorokin A. A., Bobashev S., Feigl T., Tiedtke K., Wabnitz H., Richter M. *Photoelectric Effect at Ultrahigh Intensities* // Phys. Rev. Lett. — 2007. — Vol. 99. — P. 213002.
50. Young L., Kanter E. P., Krassig B., Li Y., March A. M., Pratt S. T., [et al.]. *Femtosecond electronic response of atoms to ultra-intense X-rays* // Nature. — 2010. — Vol. 466. — P. 56.
51. Miyamoto N., Kamei M., Yoshitomi D., Kanai T., Sekikawa T., Nakajima T., Watanabe S. *Observation of Two-Photon Above-Threshold Ionization of Rare Gases by  $xuv$  Harmonic Photons* // Phys. Rev. Lett. — 2004. — Vol. 93. — P. 083903.
52. Nabekawa Y., Hasegawa H., Takahashi E. J., Midorikawa K. *Production of Doubly Charged Helium Ions by Two-Photon Absorption of an Intense Sub-10-fs Soft X-Ray Pulse at 42 eV Photon Energy* // Phys. Rev. Lett. — 2005. — Vol. 94. — P. 043001.
53. Makris M., Lambropoulos P., Mihelic A. *Theory of Multiphoton Multielectron Ionization of Xenon under Strong 93-eV Radiation* // Phys. Rev. Lett. — 2009. — Vol. 102. — P. 033002.
54. Richter M., Amusia M., Bobashev S., Feigl T., Juranic P. N., Martins M., Sorokin A. A., Tiedtke K. *Extreme Ultraviolet Laser Excites Atomic Giant Resonance* // Phys. Rev. Lett. — 2009. — Vol. 102. — P. 163002.
55. Amusia M., Connerade J. P. *The theory of collective motion probed by light* // Rep. Prog. Phys. — 2000. — Vol. 63. — P. 41.

56. Fukuzawa H., Son S., Motomura K., Mondal S., Nagaya K., Wada S., [et al.]. *Deep Inner-Shell Multiphoton Ionization by Intense X-Ray Free-Electron Laser Pulses* // Phys. Rev. Lett. — 2013. — Vol. 107. — P. 173005.
57. Rudek B., Son S.-K., Foucar L., Epp S. W., Erk B., Hartmann R., [et al.]. *Ultra-efficient ionization of heavy atoms by intense X-ray free-electron laser pulses* // Nature Photonics. — 2012. — Vol. 6. — P. 858.
58. Hikosaka Y., Fushitani M., Matsuda A., Tseng C., Hishikawa A., [et al.]. *Multiphoton Double Ionization of Ar in Intense Extreme Ultraviolet Laser Fields Studied by Shot-by-Shot Photoelectron Spectroscopy* // Phys. Rev. Lett. — 2010. — Vol. 105. — P. 133001.
59. Hishikawa A., Fushitani M., Hikosaka Y., Matsuda A., Liu C., [et al.]. *Enhanced Nonlinear Double Excitation of He in Intense Extreme Ultraviolet Laser Fields* // Phys. Rev. Lett. — 2011. — Vol. 107. — P. 243003.
60. Zitnik M., Mihelic A., Bucar K., Kavcic M., Rubensson J. E., Svanquist M., [et al.]. *High Resolution Multiphoton Spectroscopy by a Tunable Free-Electron-Laser Light* // Phys. Rev. Lett. — 2014. — Vol. 113. — P. 193201.
61. Meyer M., Cubaynes D., Richardson V., Costello J. T., Radcliffe P., Li W. B., Dusterer S., Fritzsche S., Mihelic A., Papamihail K. G., Lambropoulos P. *Two-photon excitation and relaxation of the 3d – 4d resonance in atomic Kr* // Phys. Rev. Lett. — 2010. — Vol. 104. — P. 213001.
62. Richardson V., Costello J. T., Cubaynes D., Dusterer S., Feldhaus J., Hart H. van der, [et al.]. *Two-photon inner-shell ionization in the extreme ultraviolet* // Phys. Rev. Lett. — 2010. — Vol. 105. — P. 013001.
63. Cederbaum L. S., Tarantelli F., Sgamellotti A., Schirmer J. *On double vacancies in the core* // J. Chem. Phys. — 1986. — Vol. 85. — P. 6513.

64. Berrah N., Fang L., Murphy B., Osipov T., Ueda K., Kukk E., [et al.]. *Double-core-hole spectroscopy for chemical analysis with an intense X-ray femtosecond laser* // Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. — 2011. — Vol. 108. — P. 16912.
65. Chapman H. N., Fromme P., Barty A., White T. A., Kirian R. A., [et al.]. *Femtosecond X-ray protein nanocrystallography* // Nature. — 2011. — Vol. 470. — P. 73.
66. Redecke L., Nass K., DePonte D. P., White T. A., Rehders D., [et al.]. *Natively Inhibited Trypanosoma brucei Cathepsin B Structure Determined by Using an X-ray Laser* // Science. — 2013. — Vol. 339. — P. 227.
67. Son S.-K., Chapman H. N., Santra R. *Multiwavelength Anomalous Diffraction at High X-Ray Intensity* // Phys. Rev. Lett. — 2011. — Vol. 107. — P. 218102.
68. Gaffney K. J., Chapman H. N. *Imaging Atomic Structure and Dynamics with Ultrafast X-ray Scattering* // Science. — 2007. — Vol. 316. — P. 1444.
69. Glover T. E., Fritz D. M., Cammarata M., Allison T. K., Coh S., Feldkamp J. M., [et al.]. *X-ray and optical wave mixing* // Nature. — 2012. — Vol. 488. — P. 603.
70. Kanter E. P., Krassig B., Li Y., March A. M., Ho P., Rohringer N., Santra R., [et al.]. *Unveiling and driving hidden resonances with high-fluence, high-intensity x-ray pulses* // Phys. Rev. Lett. — 2011. — Vol. 107. — P. 233001.
71. Nagasono M., Harries J. R., Iwayama H., Togashi T., Tono K., [et al.]. *Observation of Free-Electron-Laser-Induced Collective Spontaneous Emission (Superfluorescence)* // Phys. Rev. Lett. — 2011. — Vol. 107. — P. 193603.
72. Shevchenko A., Roussey M., Friberg A. T., Setälä T. *Polarization time of unpolarized light* // Optica. — 2017. — Vol. 4. — P. 64.

73. Kollath K. J. *Theory for laser photoionisation of excited atoms:  $n^2P_{1/2,3/2}$  states of Cs* // J. Phys. B. — 1980. — Vol. 13. — P. 2901–2919.
74. Becker U. *Complete photoionisation experiments.* // J. Electr. Spectrosc. Relat. Phenom. — 1998. — Vol. 96. — P. 105–115.
75. Gillaspay J. D., Pomeroy J. M., Perrella A. C., Grube H. *The potential of highly charged ions: possible future applications* // Jour. Phys. Conf. Series. — 2007. — Vol. 58. — P. 451–456.
76. Meyer M., Costello J. T., Düsterer S., Li W. B., Radcliffe P. *Two-colour experiments in the gas phase* // J. Phys. B:At. Mol. Opt. Phys. — 2010. — Vol. 43. — P. 194006.
77. Carlson L. R., Paisner J. A., Worden E. F., Johnson S. A., May C. A., Solarz R. W. *Radiative lifetimes, absorption cross sections, and the observation of new high-lying odd levels of  $^{238}\text{U}$  using multistep laser photoionization* // J. Opt. Soc. Am. — 1976. — Vol. 66. — P. 846.
78. Koster U., Fedoseyev V., Mishin V. *Resonant laser ionization of radioactive atoms* // Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy. — 2003. — Vol. 58. — P. 1047.
79. Hurst G. S., Payne M. G., Nayfeh M. H., Judish J. P., Wagner E. B. *Saturated Two-Photon Resonance Ionization of  $\text{He}(2^1S)^*$*  // Phys. Rev. Lett. — 1975. — Vol. 33. — P. 82.
80. Georges A., Lambropoulos P. // Adv. in electronics and electron physics. — 1980. — Vol. 54. — P. 191.
81. Johnsson P., Rouzee A., Siu W., Huismans Y., Lepine F., Marchenko T., [et al.]. *Characterization of a two-color pump-probe setup at FLASH using a velocity map imaging spectrometer* // Opt. Lett. — 2010. — Vol. 35. — P. 4163.
82. Uphues M. U. T., Schultze M., Verhoef A. J., Yakovlev V., [et al.]. *Attosecond real-time observation of electron tunnelling in atoms* // J. Phys. B. — 2007. — Vol. 446. — P. 627.

83. Radcliffe P., Arbeiter M., Li W. B., Dusterer S., Redlin H., [et al.]. *Atomic photoionization in combined intense XUV free-electron and infrared laser fields* // New J. Phys. — 2012. — Vol. 14. — P. 043008.
84. Richardson V., Li W. B., Kelly T. J., Costello J. T., Nikolopoulos L. A. A., Dusterer S., Cubaynes D., Meyer M. *Dichroism in the above-threshold two-colour photoionization of singly charged neon* // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. — 2012. — Vol. 45. — P. 085602.
85. Glowia J. M., Cryan J., Andreasson J., Belkacem A., Berrah N., Blaga C. I., [et al.]. *Time-resolved pump-probe experiments at the LCLS* // Optics Express. — 2010. — Vol. 18. — P. 17620–17630.
86. Mazza T., Papamihail K. G., Radcliffe P., Li W. B., Kelly T. J., Costello J. T., Dusterer S., Lambropoulos P., Meyer M. *Controlling core hole relaxation dynamics via intense optical fields* // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. — 2012. — Vol. 45. — P. 141001.
87. Grguras I., Maier A. R., Behrens C., Mazza T., Kelly T. J., Radcliffe P., [et al.]. *Ultrafast X-ray pulse characterization at free-electron lasers* // Nature Photonics. — 2012. — Vol. 6. — P. 852.
88. Swoboda M., Fordell T., Klünder K., Dahlström J. M., Miranda M., Buth C., Schafer K. J., Mauritsson J., L'Huillier A., Gisselbrecht M. *Phase Measurement of Resonant Two-Photon Ionization in Helium* // Phys. Rev. Lett. — 2010. — Vol. 104. — P. 103003.
89. Goulielmakis E., Loh Z. H., Wirth A., Santra R., Rohringer N., Yakovlev V. S., Zherebtsov S., Pfeifer T., Azzeer A. M., Kling M. F., Leone S. R., Krausz F. *Real-time observation of valence electron motion* // Nature. — 2010. — Vol. 466. — P. 739.
90. Dixit G., Vendrell O., Santra R. *Imaging electronic quantum motion with light* // PNAS. — 2012. — Vol. 109. — P. 011636.
91. Zewail A. H. *Femtochemistry: atomic-scale dynamics of the chemical bond* // J. Phys. Chem. A. — 2000. — Vol. 104. — P. 5660–5694.

92. Ullrich J., Rudenko A., Moshhammer R. *Free-Electron Lasers: New Avenues in Molecular Physics and Photochemistry* // Annu. Rev. Phys. Chem. — 2012. — Vol. 63. — P. 635.
93. Jiang Y. H., Rudenko A., Perez-Torres J. F., Herrwerth O., Foucar L., Kurka M., [et al.]. *Investigating two-photon double ionization of D<sub>2</sub> by XUV-pump-XUV-probe experiments* // Phys. Rev. A. — 2010. — Vol. 81. — P. 051402.
94. Magrakvelidze M., Herrwerth O., Jiang Y. H., Rudenko A., Kurka M., Foucar L., Kühnel K. U., [et al.]. *Tracing nuclear-wave-packet dynamics in singly and doubly charged states of N<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> with XUV-pump-XUV-probe experiments* // Phys. Rev. A. — 2012. — Vol. 86. — P. 013415.
95. Ekeberg T., Svenda M., Abergel C., Maia F. R. N. C., Seltzer V., [et al.]. *Three-Dimensional Reconstruction of the Giant Mimivirus Particle with an X-Ray Free-Electron Laser* // Phys. Rev. Lett. — 2015. — Vol. 114. — P. 098102.
96. Arnlund D., Johansson L. C., Wickstrand C., Barty A., Williams G. J., Malmerberg E., Davidsson J., [et al.]. *Visualizing a protein quake with time-resolved X-ray scattering at a free-electron laser* // Nature methods. — 2014. — Vol. 11. — P. 923.
97. Goepfert-Mayer M. // Ann. Phys. — 1951. — т. 9. — с. 273. — in German.
98. Oppenheimer R. *Three notes on the quantum theory of aperiodic effects* // Phys. Rev. — 1928. — Vol. 13. — P. 66.
99. Faisal F. H. M. *Multiple absorption of laser photons by atoms* // J. Phys. B. — 1973. — Vol. 6. — P. L89–L92.
100. Reiss H. R. *Effect of an intense electromagnetic field on a weakly bound system* // Phys. Rev. A. — 1980. — Vol. 22. — P. 1786–1813.
101. Brabec T., Krausz F. *Intense few-cycle laser fields: frontiers of nonlinear optics* // Rev. Mod. Phys. — 2000. — Vol. 72. — P. 545–591.
102. Scrinzi A., Geissler M., Brabec T. *Ionization above the coulomb barrier* // Phys. Rev. Lett. — 1999. — Vol. 83. — P. 706–709.
103. Yudin G. L., Ivanov M. Y. *Nonadiabatic tunnel ionization: looking inside a laser cycle* // Phys. Rev. A. — 2001. — Vol. 64. — P. 013409.

104. Kulander K. C., Schafer K. J., Krause J. L. *Atoms in Intense Laser Fields*, edited by M. Gavrila. — Academic, New York, 1992. — p, 247.
105. Lambropoulos P., Tang X. *Atoms in Intense Laser Fields*, edited by M. Gavrila. — Academic, New York, 1992. — p. 335.
106. Schmidt V. *Angular distribution of photoelectrons after photoionization by elliptically polarized light* // Phys. Lett. — 1973. — Vol. 45A. — P. 63–64.
107. Potvliege R. M., Shakeshaft R. *Multiphoton processes in an intense laser field: Harmonic generation and total ionization rates for atomic hydrogen* // Phys. Rev. A. — 1989. — Vol. 40. — P. 3061.
108. Chu S. I., Cooper J. *Threshold shift and above-threshold multiphoton ionization of atomic hydrogen in intense laser fields* // Phys. Rev. A. — 1985. — Vol. 32. — P. 2769.
109. Shakeshaft R., X.Tang. *Integral-equation approach to multiphoton ionization by intense fields. II. Application to H and H<sup>-</sup>* // Phys. Rev. A. — 1987. — Vol. 36. — P. 3193.
110. Kulander K. C. *Time-dependent theory of multiphoton ionization of xenon* // Phys. Rev. A. — 1988. — Vol. 38. — P. 778.
111. Kulander K. C., Shore B. W. *Calculations of Multiple-Harmonic Conversion of 1064-nm Radiation in Xe* // Phys. Rev. Lett. — 1989. — Vol. 62. — P. 524.
112. Gavrila M., Kaminski J. *Free-Free Transitions in Intense High-Frequency Laser Fields* // Phys. Rev. Lett. — 1984. — Vol. 52. — P. 613.
113. Fedorov M., Movsesian A. *Field-induced effects of narrowing of photoelectron spectra and stabilisation of Rydberg atoms* // J. Phys. B. — 1988. — Vol. 21. — P. L155.
114. Pont M., Gavrila M. *Stabilization of Atomic Hydrogen in Superintense, High-Frequency Laser Fields of Circular Polarization* // Phys. Rev. Lett. — 1990. — Vol. 65. — P. 2362.
115. Bebb H., Gold A. *Multiphoton Ionization of Hydrogen and Rare-Gas Atoms* // Phys. Rev. — 1966. — Vol. 143. — P. 1.

116. Gold A., Bebb H. B. *Theory of Multiphoton Ionization* // Phys. Rev. Letters. — 1965. — Vol. 14. — P. 60.
117. Voronov G. S., Delone N. B. *Many-photon Ionization of the Xenon Atom by Ruby Laser Radiation* // Soviet Phys. JETP Letters. — 1966. — Vol. 23. — P. 54.
118. Deng Z., Eberly J. H. *Coherent trapping in continuum-continuum transitions* // Phys. Rev. A. — 1986. — Vol. 34. — P. 2492.
119. Krause J. L., Schafer K. J., Kulander K. C. *Calculation of photoemission from atoms subject to intense laser fields* // Phys. Rev. A. — 1992. — Vol. 45. — P. 4998.
120. Mercouris T., Komninos Y., Dionissopoulou S., Nicolaides C. A. *Computation of strong-field multiphoton processes in polyelectronic atoms: State-specific method and applications to H and Li<sup>-</sup>* // Phys. Rev. A. — 1994. — Vol. 50. — P. 4109.
121. Radtke T., Fritzsche S., Surzhykov A. *Density-matrix formalism for the photoion-electron entanglement in atomic photoionization* // Phys. Rev. A. — 2006. — Vol. 74. — P. 032709.
122. Cooper J., Zare R. N. *Angular Distribution of Photoelectrons.* // J. Chem. Phys. — 1968. — Vol. 48. — P. 942.
123. Bethe H. A., Salpeter E. E. *Quantum Mechanics of One- and Two-Electron Atoms.* — Academic, New York, 1957.
124. Starace A. F., Manson S. T., Kenedy D. J. *Photoelectron angular distributions, cross sections, and branching ratios for atomic oxygen* // Phys. Rev. A. — 1974. — Vol. 9. — P. 2453.
125. Lambropoulos P., Tang X. *Multiple excitation and ionization of atoms by strong lasers* // J. Opt. Soc. Am. B. — 1987. — Vol. 4. — P. 821.
126. Charalambidis D., Lambropoulos P., Schröder H., Faucher O., Xu H., Wagner M., Fotakis C. // Phys. Rev. A. — 1994. — Vol. 50. — R2822.
127. Lambropoulos P., Nikolopoulos L. A. A., Makris M. G. *Signatures of direct double ionization under xuv radiation* // Phys. Rev. A. — 2005. — Vol. 72. — P. 013410.

128. Nikolopoulos L. A. A., Lambropoulos P. *Helium double ionization signals under soft-x-ray coherent radiation* // J. Phys. B. — 2006. — Vol. 39. — P. 883.
129. Rohringer N., Santra R. *Strongly driven resonant Auger effect treated by an open-quantum-system approach* // Phys. Rev. A. — 2012. — Vol. 86. — P. 043434.
130. Rohringer N., Santra R. *X-ray nonlinear optical processes using a self-amplified spontaneous emission free-electron laser* // Phys. Rev. A. — 2007. — Vol. 76. — P. 033416.
131. Fano U. *Description of States in Quantum Mechanics by Density Matrix and Operator Technics* // Review of Modern Physics. — 1957. — Vol. 29. — P. 74.
132. Manson S. T. *Dependence of the angular distribution of atomic photoelectrons on energy and Z* // J. Electron Spectr. Related Phenomena. — 1972. — Vol. 1. — P. 413–438.
133. Tully C., Berry R. S., Dalton B. J. *Angular Distribution of Molecular Photoelectrons* // Phys. Rev. — 1968. — Vol. 176. — P. 95.
134. Fox R. A., Kogan R. M., Robinson E. J. *Laser Triple-Quantum Photoionization of Cesium* // Phys. Rev. Lett. — 1971. — Vol. 26. — P. 14167.
135. Agre M. Y., Rapoport L. P. *Multiphoton ionization of polarized atoms* // Zh. Eksp. Teor. Fiz. — 1991. — Vol. 99. — P. 429.
136. Lambropoulos P. *Multiphoton Ionization of Qne-Electron Atoms with Circularly Polarized Light* // Phys. Rev. Lett. — 1972. — Vol. 29. — P. 453.
137. Klarsfeld S., Maquet A. *Circular versus Linear Polarization in Multiphoton Ionization* // Phys. Hev. Lett. — 1972. — Vol. 29. — P. 79.
138. Klar H., Kleinpoppen H. *Angular distribution of photoelectrons from polarised atoms exposed to polarised radiation* // J. Phys. B. — 1982. — Vol. 15. — P. 933.

139. Dixit S. N., Lambropoulos P. *Theory of photoelectron angular distributions in resonant multiphoton ionization* // Phys. Rev. A. — 1983. — Vol. 27. — P. 861.
140. Jacobs V. L. *Theory of atomic photoionization measurements* // J. Phys. B: Atom. Molec. Phys. — 1972. — Vol. 5. — P. 2257–2271.
141. Jacob M., Wick G. C. *On the General Theory of Collisions for Particles with Spin* // Ann. Phys. — 1959. — Vol. 7. — P. 404.
142. Kämmerling B., Schmidt V. *Complete fragmentation pattern for two-step double photoionization in xenon* // Phys. Rev. Lett. — 1991. — Vol. 67. — P. 1848.
143. Beyer H. J., West J. B., Ross K. J., Ueda K., Kabachnik N. M., Hamdy H., Kleinpoppen H. *A new approach to the complete photoionization experiment, by means of a coincidence measurement between autoionized electrons and polarized fluorescent photons, in the region of the 3p-3d resonance in calcium* // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. — 1995. — Vol. 28. — P. L47.
144. Bederson B. *The "Perfect" scattering experiment. I.* // Comm. Atom. Mol. Phys. — 1969. — Vol. 1. — P. 41.
145. Kleinpoppen H. *Analysis of Scattering Amplitudes in Polarized-Electron-Atom Collisions. I. Elastic Scattering on One-Electron Atoms and the Excitation Process  $^2S_{1/2} \rightarrow ^2P_{1/2,3/2}$ .* // Phys. Rev. A. — 1971. — Vol. 3. — P. 2015–2027.
146. Jr. J. A. D., Strand M. P., Lindgard A., Berry R. S. *Angular distribution of electrons from Resonant Two-Photon Ionization of Sodium.* // Phys. Rev. Lett. — 1976. — Vol. 37. — P. 987–990.
147. Cherepkov N. A. *Spin polarization of photoelectrons ejected from unpolarized atoms* // J. Phys. B: At. Mol. Phys. — 1979. — Vol. 12. — P. 1279–1296.
148. Heinzmann U. *Experimental determination of the phase differences of continuum wavefunctions describing the photoionisation process of xenon atoms:I. Measurements of the spin polarisations of photoelectrons and*

- their comparison with theoretical results.* // J. Phys. B: At. Mol. Phys. — 1980. — Vol. 13. — P. 4353–4366.
149. Heinzmann U. *Experimental determination of the phase differences of continuum wavefunctions describing the photoionisation process of xenon atoms:II. Evaluation of the matrix elements and the phase differences and their comparison with data in the discrete spectral range in application of the multichannel quantum defect theory.* // J. Phys. B: At. Mol. Phys. — 1980. — Vol. 13. — P. 4367–4381.
150. Kessler J. *The "Perfect" photoionization experiment.* // Comm. Atom. Mol. Phys. — 1981. — Vol. 10. — P. 47–55.
151. Reid K. L., Leahy D. H., Zare R. N. *Complete Description of Molecular Photoionization from Circular Dichroism of Rotationally Resolved Photoelectron Angular Distributions.* // Phys. Rev. Lett. — 1992. — Vol. 68. — P. 3527–3530.
152. Cherepkov N. A., Raseev G., Adachi J., Hikosaka Y., Ito K., Motoki S., Sano M., Soejima K., Yagishita A. *K-shell photoionization of CO: II. Determination of dipole matrix elements and phase differences.* // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. — 2000. — Vol. 33. — P. 4213–4236.
153. Geßner O., Hikosaka Y., Zimmermann B., Hempelmann A., Lucchese R., Eland J. H. D., Guyon P.-M., Becker U.  *$4\sigma^{-1}$  Inner Valence Photoionization Dynamics of NO Derived from Photoelectron-Photoion Angular Correlations.* // Phys. Rev. Lett. — 2002. — Vol. 88. — P. 193002.
154. Kabachnik N. M., Sazhina I. P. *On the problem of a 'complete' experimental characterisation of Auger decay.* // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. — 1990. — Vol. 23. — P. L353–L357.
155. West J. B., Ross K. J., Ueda K., Beyer H. J. *Angular correlation measurement between the photo-excited autoionized electron and subsequent polarized fluorescent photon at an autoionization resonance of Sr.* // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. — 1998. — Vol. 31. — P. L647–L654.

156. Grum-Grzhimailo A. N., Dorn A., Mehlhorn W. *Angular correlation measurement between the photo-excited autoionized electron and subsequent polarized fluorescent photon at an autoionization resonance of Sr.* // *Comm. Atom. Mol. Phys. Comm. Mod. Phys. D.* — 1999. — Vol. 1. — P. 29–39.
157. Hergenbahn U., Snell G., Drescher M., Schmidtke B., Müller N., Heinzmann U., Wiedenhoft M., Becker U. *Dynamically Induced Spin Polarization of Resonant Auger Electrons.* // *Phys. Rev. Lett.* — 1999. — Vol. 82. — P. 5020–5023.
158. Becker U., (Eds.) A. C. *Complete scattering experiments.* — Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2001.
159. Kleinpoppen H., Lohmann B., Grum-Grzhimailo A. N. *Perfect/Complete Scattering Experiments. Probing Quantum Mechanics on Atomic and Molecular Collisions and Coincidences.* — Springer, 2013.
160. Flüge S., Mehlhorn W., Schmidt V. *Angular Distribution of Auger Electrons Following Photoionization.* // *Phys. Rev. Lett.* — 1972. — Vol. 29. — P. 7–9.
161. Caldwell C. D., Zare R. N. *Alignment of Cd atoms by photoionization.* // *Phys. Rev. A.* — 1977. — Vol. 16. — P. 255–262.
162. Auger P., Perrin F. // *J. Phys.* — 1927. — Vol. 6. — P. 93. — in French.
163. Beutler H. *Über Absorptionsserien von Argon, Krypton und Xenon zu Termen zwischen den beiden Ionisierungsgrenzen  $^2P_{3/2}$  und  $^2P_{1/2}$*  // *Z. Physik.* — 1935. — Vol. 93. — P. 177.
164. Rice O. K. *Predissociation and the Crossing of Molecular Potential Energy Curves* // *The Journal of Chemical Physics.* — 1933. — Vol. 1. — P. 375–389.
165. Baz' A. I. *Resonance effects in the scattering of particles near a reaction threshold* // *JETP.* — 1959. — Vol. 36. — P. 1762.
166. Fano U. *Effects of Configuration Interaction on Intensities and Phase Shifts* // *Phys. Rev.* — 1961. — Vol. 124. — P. 1866.

167. Fano U., Cooper J. *Line Profiles in the Far-uv Absorption Spectra of the Rare Gases* // Phys. Rev. — 1965. — Vol. 137. — A1364–A1378.
168. Seaton M. J. *Quantum defect theory I. General formulation* // Proc. Phys. Soc. Lond. A. — 1966. — Vol. 88. — P. 801.
169. Fano U. *Quantum Defect Theory of  $l$  Uncoupling in  $H_2$ , as an Example of Channel-Interaction Treatment* // Phys. Rev. A. — 1970. — Vol. 2. — P. 353–365.
170. Lu K. T. *Spectroscopy and Collision Theory. The Xe Absorption Spectrum* // Phys.Rev.A. — 1999. — Vol. 4. — P. 579–596.
171. Madden R. P., Codling K. *New autoionizing atomic energy levels in He, Ne, and Ar* // Phys. Rev. Lett. — 1963. — Vol. 10. — P. 516.
172. Fano U., Cooper J. *Spectral Distribution of Atomic Oscillatory Strengths* // Review of Modern Physics. — 1968. — Vol. 40. — P. 507.
173. Dill D. *Resonances in Photoelectron Angular Distributions* // Phys. Rev. A. — 1973. — Vol. 7. — P. 1976.
174. Samson J. A. B., Gardner J. I. *Resonances in the Angular Distribution of Xenon Photoelectrons* // Phys. Rev. Lett. — 1973. — Vol. 31. — P. 1327.
175. Kabachnik N. M., Sazhina I. P. *Angular distribution and polarization of photoelectrons in the region of resonances.* // J. Phys. B: Atom. Molec. Phys. — 1976. — Vol. 9. — P. 1681.
176. Starace A. F. *Behavior of partial cross sections and branching ratios in the neighborhood of a resonances* // Phys. Rev. A. — 1977. — Vol. 16. — P. 231–242.
177. Brehm B., Höfler K. *Resonance in the angular distribution of photoelectrons from mercury* // Phys. Lett. — 1978. — Vol. 68A. — P. 437–440.
178. Lee C. M. *Spin polarization and angular distribution of photoelectrons in the Jacob-Wick helicity formalism Application to autoionization resonances* // Phys. Rev. A. — 1974. — Vol. 10. — P. 1598.

179. Cherepkov N. A. *Angular distribution of photoelectrons with a given spin orientation* // JETP. — 1974. — Vol. 38. — P. 463.
180. Müller M., Böwering N., Svensson A., Heinzmann U. *Angle- and spin-resolved photoelectron spectroscopy in the region of the  $6s6p^2$  autoionisation of Tl* // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. — 1990. — Vol. 23. — 2267S.
181. Heckenkamp C., Schäfers F., Schönhense G., Heinzmann U. *Resonances of the photoelectron spin-polarization parameters in the  $5p$  autoionization range of xenon* // Phys.Rev. A. — 1985. — Vol. 32. — P. 1252–1269.
182. Heinzmann U., Heuer H., Kessler J. *Spin-Polarized Electrons from Autoionizing Transitions in Thallium* // Phys. Rev. Lett, — 1975. — Vol. 34. — P. 441–444.
183. Kessler J., Lorents J. *Experimental verification of the Fano effect* // Phys. Rev. Lett. — 1970. — Vol. 24. — P. 87.
184. Baum G., Lubell M. S., Raith W. *Spin-orbit perturbation in heavy alkalay atoms* // Phys. Rev. Lett. — 1970. — Vol. 25. — P. 267.
185. Amusia M., Chernysheva L., Yarzhemsky V. *Handbook of Theoretical Atomic Physics*. — Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2012.
186. Kronast W., Huster R., Mehlhorn W. *Alignment of  $Cd^+(4d^{-l^2}D_{5/2}, ^2D_{3/2})$  after photoionisation with synchrotron radiation* // J. Phys. B: At. Mol. Phys. — 1984. — Vol. 17. — P. L51.
187. Goodman Z. M., Caldwell C. D., White M. G. *Effects of Autoionization on the Alignment of  $Cd^+ (4d^9 5s^2 D_{5/2})$  in the Range 680–710 Å* // Phys. Rev. Lett. — 1985. — Vol. 54. — P. 1156.
188. Grum-Grzhimailo A. N., Fritzsche S., O’Keeffe P., Meyer M. *Universal scaling of resonances in vector correlation photoionization parameters.* // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. — 2005. — Vol. 38. — P. 2545.
189. Fano U. *Spin Orientation of Photoelectrons Ejected by Circularly Polarized Light* // Phys. Rev. — 1969. — Vol. 178. — P. 131–136. — *ibid* 184, 250, 1969 Erratum.

190. Balashov V. V., Kabachnik N. M. *Semichemical model of the coupling of the particle-hole and 2 particle- 2 hole states in the continuum* // *Phys. Lett. B* 25. — 1967. — Vol. 31. — P. 9.
191. Dill D. *Angular Distributions of Photoelectrons from H<sub>2</sub>: Effects of Rotational Autoionization* // *Phys. Rev. A*. — 1972. — Vol. 6. — P. 160.
192. Southworth S., Becker U., Truesdale C. M., Kobrin P. H., Lindle D. W., Owaki S., Shirley D. A. *Electron-spectroscopy study of inner-shell photoexcitation and ionization of Xe* // *Phys. Rev. A*. — 1983. — Vol. 28. — P. 261.
193. Connerade J. P., Dolmatov V. K. *Inner-shell 3p→4s and 3p→3d resonances in the photoionization of excited manganese* // *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* — 1997. — Vol. 30. — P. L181.
194. Krause M. O., Carlson T. A., Fahlman A. *Photoelectron spectrometry of manganese vapor between 12 and 110 eV* // *Phys. Rev. A*. — 1984. — Vol. 30. — P. 1316.
195. Грум-Гржимайло А. Н., Жадамба Б. *Резонансная фотоионизация в области 2p<sup>5</sup>2s<sup>2</sup>2P<sub>j</sub> состояния натрия: угловые распределения и поляризация фотоэлектронов в условиях конечного энергетического разрешения* // *Вестник Московского университета*. — 1987. — т. Серия 3: Физика и Астрономия. — с. 28.
196. Grum-Grzhimailo A. N., Danzan S., Lhagva O., Strakhova S. I. *Resonances in angular distribution of secondary photons from an excited atom in the (e + A<sup>+</sup>) recombination* // *Z. Phys. D*. — 1991. — Vol. 18. — P. 147.
197. Oliveira N. de, Roudjane M., Joyeux D., Phalippou D., Rodier J.-C., Nahon L. *High-resolution broad-bandwidth Fourier-transform absorption spectroscopy in the VUV range down to 40 nm* // *Nature Photonics*. — 2011. — Vol. 5. — P. 149.

198. Eppink A. T. J. B., Parker D. H. *Velocity map imaging of ions and electrons using electrostatic lenses: Application in photoelectron and photofragment ion imaging of molecular oxygen* // Rev. Sci. Instrum. — 1997. — Vol. 68. — P. 3477.
199. Ullrich J., Moshhammer R., Dorn A., Dörner R., Schmidt L. P. H., Schmidt-Böcking H. *Recoil-ion and electron momentum spectroscopy: reaction-microscopes* // Rep. Prog. Phys. — 2003. — Vol. 66. — P. 1463.
200. Wuilleumier F. J., Meyer M. *Pump-probe experiments in atoms involving laser and synchrotron radiation: an overview* // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. — 2006. — Vol. 39. — R425.
201. Ron A., Goldberg I. B., Stein J., Manson S. T., Pratt R. H., Yin R. Y. *Relativistic, retardation, and multipole effects in photoionization cross sections:  $Z$ ,  $n$ , and  $l$  dependence* // Phys. Rev. A. — 1994. — Vol. 50. — P. 1312.
202. Leuchs G., Smith S. J., Dixit S. N., Lambropoulos P. *Observation of Interference between Quadrupole and Dipole Transitions in Low-Energy ( $2\text{ eV}$ ) Photoionization from a Sodium Rydberg State* // Phys. Rev. Lett. — 1986. — Vol. 56. — P. 708.
203. Sommerfeld A. *Über die Beugung und Bremsung der Elektronen* // Ann. Phys. (Leipzig). — 1931. — Vol. 403. — P. 257. — in German.
204. Fischer J. // Ann. Phys. — 1931. — Vol. 8. — P. 821. — in German.
205. Sauter F. *Über den atomaren Photoeffekt bei großer Härte der anregenden Strahlung* // Ann. Phys. — 1931. — Vol. 9. — P. 217. — in German.
206. Sauter F. *Über den atomaren Photoeffekt in der K-Schale nach der relativistischen Wellenmechanik Diracs* // Ann. Phys. — 1931. — Vol. 11. — P. 454. — in German.
207. Krause M. O. *Photo-Ionization of Krypton Between 300 and 1500 eV. Relative Subshell Cross Sections and Angular Distributions of Photoelectronse* // Phys. Rev. — 1969. — Vol. 177. — P. 151.

208. Wulleumier F. J., 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.
209. 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.
210. Lindle D. W., Hemmers O. *Breakdown of the dipole approximation in soft-X-ray photoemission* // J. Electron. Spectr. Relat. Phenom. — 1999. — Vol. 100. — P. 297.
211. Kanter E. P., Krassig B., Southworth S. H., Guillemin R., Hemmers O., Lindle D. W., [et al.]. *E1-E2 interference in the vuv photoionization of He* // Phys. Rev. A. — 2003. — Vol. 68. — P. 012714.
212. Hemmers O., Guillemin R., Lindle D. *Nondipole effects in soft X-ray photoemission* // Radiat. Phys. Chem. — 2004. — Vol. 70. — P. 123.
213. Oh S. D., McEnnan J., Pratt R. H. *Analytic calculation of screened photoeffect cross sections* // Phys. Rev. A. — 1976. — Vol. 14. — P. 1428.
214. Bechler A., Pratt R. H. *Higher multipole and retardation corrections to the dipole angular distributions of L-shell photoelectrons ejected by polarized photons* // Phys. Rev. A. — 1990. — Vol. 42. — P. 6400.
215. Pratt R. H., Ron A., Tseng H. K. *Atomic Photoelectric Effect Above 10 KeV* // Rev. Mod. Phys. — 1973. — Vol. 45. — P. 273.
216. Huang K. N. *Theory of angular distribution and spin polarization of photoelectrons* // Phys. Rev. A. — 1980. — Vol. 22. — P. 223.
217. Amusia M. V., Baltenkov A. S., Grinberg A. A., Shapiro S. G. *Study of the current due to photon momentum in atomic gases* // Zh. Eksp. Teor. Fiz. — 1975. — Vol. 68. — P. 28–35.
218. Shaw P. S., Arp U., Southworth S. H. *Measuring nondipolar asymmetries of photoelectron angular distributions* // Phys. Rev. A. — 1996. — Vol. 54. — P. 1463.
219. Cooper J. W. *Photoelectron-angular-distribution parameters for rare-gas subshells* // Phys. Rev. A. — 1993. — Vol. 47. — P. 1841.

220. Bechler A., Pratt R. H. *Higher retardation and multipole corrections to the dipole angular distribution of 1s photoelectrons at low energies* // Phys. Rev. A. — 1989. — Vol. 39. — P. 1774.
221. Scofield J. H. *Angular and polarization correlations in photoionization and radiative recombination* // Phys. Rev. A. — 1989. — Vol. 40. — P. 3054.
222. Demekhin P. V. *On the breakdown of the electric dipole approximation for hard x-ray photoionization cross sections* // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. — 2014. — Vol. 47. — P. 025602.
223. Martin N. L. S., Tompson D. B., Bauman R. P., Caldwell C. D., Krause M. O., Frigo S. P., Wilson M. *Electric-Dipole-Quadrupole Interference of Overlapping Autoionizing Levels in Photoelectron Energy Spectra* // Phys. Rev. Lett. — 1998. — Vol. 81. — P. 1199.
224. Dolmatov V. K., Manson S. T. *Enhanced Nondipole Effects in Low Energy Photoionization* // Phys. Rev. Lett. — 1999. — Vol. 83. — P. 939.
225. Amusia M. Y. *Atomic Photoeffect*. — Plenum Press, New York, 1990.
226. Lépine F., Zamith S., Snaijer A. de, Bordas C., J.Vrakking M. J. *Observation of Large Quadrupolar Effects in a Slow Photoelectron Imaging Experiment* // Phys. Rev. Lett. — 2004. — Vol. 93. — P. 233003.
227. Krassig B., Kanter E. P., Southworth S. H., Guillemin R., Hemmers O., Lindle D., Wehlitz R., Martin N. L. S. *Photoexcitation of a Dipole-Forbidden Resonance in Helium* // Phys. Rev. Lett. — 2002. — Vol. 88. — P. 203002.
228. Walser M., Keitel C., Scrinzi A., Brabec T. *High Harmonic Generation Beyond the Electric Dipole Approximation* // Phys. Rev. Lett. — 2000. — Vol. 85. — P. 5082.
229. Dondera M., Bachau H. *Exploring above-threshold ionization of hydrogen in an intense x-ray laser field through nonperturbative calculations* // Phys. Rev. A. — 2012. — Vol. 85. — P. 013423.

230. Klaiber M., Hatsagortsyan K., Keitel C. *Above-threshold ionization beyond the dipole approximation* // Phys. Rev. A. — 2005. — Vol. 71. — P. 033408.
231. Mishra R., Kalita D. J., Gupta A. K. *Breakdown of dipole approximation and its effect on high harmonic generation* // Eur. Phys. J. D. — 2012. — Vol. 66. — P. 169.
232. Forre M., Hansen J., Kocbach L., Selsto S., Madsen L. *Nondipole Ionization Dynamics of Atoms in Superintense High-Frequency Attosecond Pulses* // Phys. Rev. Lett. — 2006. — Vol. 97. — P. 043601.
233. Kylstra N., Worthington R., Patel A., Knight P., Aldana J. V. de, Roso L. *Breakdown of Stabilization of Atoms Interacting with Intense, High-Frequency Laser Pulses* // Phys. Rev. Lett. — 2000. — Vol. 85. — P. 835.
234. Taieb R., Veniard V., Maquet A. *Signature of Relativistic Effects in Atom-Laser Interactions at Ultrahigh Intensities* // Phys. Rev. Lett. — 1998. — Vol. 81. — P. 2882.
235. Brage T., Judge P. G., Proffitt C. R. *Determination of Hyperfine-Induced Transition Rates from Observations of a Planetary Nebula* // Phys. Rev. Lett. — 2002. — Vol. 89. — 281101(1)–281101(4).
236. Huff D., Houston W. V. *The appearance of "forbidden lines" in spectra* // Phys. Rev. — 1930. — Vol. 36. — P. 842–846.
237. Mrozowski S. *Hyperfine Structure of the Quadrupole Line 2815A and of Some Other Lines of Ionized Mercury* // Phys. Rev. — 1940. — Vol. 57. — P. 207–211.
238. Schawlow A. L., Townes C. H. *Infrared and Optical Masers* // Phys. Rev. — 1958. — Vol. 112. — P. 1940–1949.
239. Scofield J. H., Nilsen J. *Hyperfine splittings of neonlike lasing lines* // Phys. Rev. A. — 1994. — Vol. 49. — P. 2381–2388.
240. Henderson J. R., Beiersdorfer P., Bennett C. L., [et al.]. *Polarization of x-ray emission lines from helium-like scandium as a probe of the hyperfine interaction* // Phys. Rev. Lett. — 1990. — Vol. 65. — P. 705–708.

241. Tolsma J. R., Haxton D. J., Greene C. H., Yamazaki R., Elliott D. S. *One- and two-photon ionization cross sections of the laser-excited  $6s6p^1P_1$  state of barium* // Phys. Rev. A. — 2009. — Vol. 80. — P. 033401–033401.
242. Wood R. P., Greene C. H., Armstrong D. *Photoionization of the barium  $6s6p^1P_1^o$  state: Comparison of theory and experiment including hyperfine-depolarization effects* // Phys. Rev. A. — 1993. — Vol. 47. — P. 229–235.
243. Denne B., Huldtt S., Pihl J., Hallin R. *Radiative Lifetimes and Hyperfine Induced Decay of the  $1s2p^3P)2$  and  $^3P_0$  Levels in Al XIII* // Phys. Scr. — 1980. — Vol. 22. — P. 45–48.
244. Birkett B. B., Briand J. P., Charles P., [et al.]. *Hyperfine quenching and measurement of the  $2^3P_0$   $2^3P_1$ , fine-structure splitting in heliumlike silver ( $Ag^{43+}$ )* // Phys. Rev. A. — 1993. — Vol. 47. — R2454–R2457.
245. Träbert E., Beiersdorfer P., Brown G. V. *Observation of Hyperfine Mixing in Measurements of a Magnetic Octupole Decay in Isotopically Pure Nickel-Like  $^{129}Xe$  and  $^{132}Xe$  Ions* // Phys. Rev. Lett. — 2007. — Vol. 98, no. 4. — P. 263001.
246. Essen L., Parry J. V. L. *An atomic standard of frequency and time interval* // Nature. — 1955. — Vol. 176. — P. 280–282.
247. Zanthier J. von, Becker T., Eichenseer M., Nevsky A. Y., Schwedes C., [et al.]. *Absolute frequency measurement of the  $In^+$  clock transition with a mode-locked laser* // Opt. Lett. — 2000. — Vol. 25. — P. 1729–1731.
248. Flambaum V. V., Dzuba V. A., Derevianko A. *Magic Frequencies for Cesium Primary-Frequency Standard* // Phys. Rev. Lett. — 2008. — Vol. 101. — 220801(1)–220801(4).
249. Carr A. W., Saffman M. *Doubly Magic Optical Trapping for Cs Atom Hyperfine Clock Transitions* // Phys. Rev. Lett. — 2016. — Vol. 117. — 150801(1)–150801(6).
250. Chien R. L., Mullins O. C., Berry R. S. *Angular distributions and quantum beats of photoelectrons from resonant two-photon ionization of lithium* // Phys. Rev. A. — 1983. — Vol. 28. — P. 2078.

251. Mullins O. C., Chien R.-L., III J. E. H., Keller J. S., Berry R. S. *Angular distributions of photoelectrons from excited valence  $1,3P_1^o$  states of Ca, Sr, and Ba* // Phys. Rev. A. — 1985. — Vol. 31. — P. 321–328.
252. Hack E., Huber J. R. *Quantum beat spectroscopy of molecules* // International Reviews in Physical Chemistry. — 1991. — Vol. 10. — P. 287–317.
253. Wijngaarden W. A. van, Sagle J. *Hyperfine structure of excited alkali states using quantum beat spectroscopy* // J. Phys. B. — 1991. — Vol. 24. — P. 897–903.
254. Paul T. A., Liu J., Merkt F. *Nuclear-spin effects in the photoionization of krypton* // Phys. Rev. A. — 2000. — Vol. 79. — P. 022505.
255. Wörner H. J., Grütter M., Vliegen E., Merkt F. *Role of nuclear spin in photoionization: Hyperfine-resolved photoionization of Xe and multichannel quantum defect theory analysis* // Phys. Rev. A. — 2005. — Vol. 71. — 052504(1)–052504(14).
256. Jacobs V. L. *Polarization phenomena in multiphoton ionization of atoms* // J. Phys. B: Atom. Molec. Phys. — 1973. — Vol. 6. — P. 1461–1472.
257. Breit G., Bethe H. *Ingoing Waves in Final State of Scattering Problems* // Phys. Rev. — 1954. — Vol. 93. — P. 888–890.
258. Baier S., Grum-Grzhimailo A. N., Kabachnik N. M. *Angular distribution of photoelectrons in resonant photoionization of polarized atoms* // J. Phys. B. — 1994. — Vol. 27. — P. 3363–3388.
259. Nienhuis G., Grannemant E. H. A., Wielts M. J. V. der. *Formalism for two-photon ionisation of alkali atoms via a resonant intermediate state* // J. Phys. B. — 1978. — Vol. 11. — P. 1203–1225.
260. Kabachnik N. M., Tulkki J., Aksela H., Ricz S. *Coherence and correlation in the anisotropy of Ne KL-LLL satellite Auger decay* // Phys. Rev. A. — 1994. — Vol. 49. — P. 4653.
261. Kabachnik N. M., Fritzsche S., Grum-Grzhimailo A. N., Meyer M., Ueda K. *Coherence and correlations in photoinduced auger and fluorescence cascades in atoms* // Phys. Rep. — 2007. — Vol. 451. — P. 155.

262. NIST Atomic Spectra Database. — [https://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/levels\\_form.html](https://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/levels_form.html).
263. Kleiman U., Lohmann B. *Photoionization of closed-shell atoms: Hartree-Fock calculations of orientation and alignment* // J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. — 2003. — Vol. 131/132. — P. 29–50.
264. Собельман И. И. *Введение в теорию атомных спектров*. — Наука, 1977.
265. Maulbetsch F., Briggs J. *Selection rules for transitions to two-electron continuum states* // J. Phys. B: At. Mol. Opt. — 1995. — Vol. 28. — P. 551.
266. Rudenko A., Foucar L., Ergler M. K. T., Kuhnle K. U., [et al.]. *Recoil-Ion Momentum Distributions for Two-Photon Double Ionization of He and Ne by 44 eV Free-Electron Laser Radiation* // Phys. Rev. Lett. — 2008. — Vol. 101. — P. 073003.
267. Amusia M. Y., Ivanov V. K., Cherepkov N. A., Chernysheva L. V. *Interference effects in photoionization of the noble gas atoms outer s-subshells* // Phys. Lett. — 1972. — Vol. 40A. — P. 361–362.
268. Kheifets A. S. *Photoelectron angular correlation pattern in sequential two-photon double ionization of neon* // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. — 2009. — Vol. 42. — P. 134016.
269. Morgenstern R., Niehaus A., Zimmermann G. *Autoionising states formed by electron capture in collisions of multiply charged Ne ions with He, H<sub>2</sub> and Xe* // Journal of Physics B. — 1980. — Vol. 13. — P. 4811–4831.
270. Nikolopoulos L. A. A. *Time-dependent theory of angular correlations in sequential double ionization*. // Phys. Rev. Lett. — 2013. — Vol. 111. — P. 093001.
271. Zatsarinny O. *BSR: B-spline atomic R-matrix codes* // Comput. Phys. Commun. — 2006. — Feb. — Vol. 174, no. 4. — P. 273–356.
272. Burke P., Taylor K. *R-matrix theory of photoionization. Application to neon and argon* // J. Phys. B. — 1975. — Vol. 8. — P. 2620.
273. Burke P. *R-Matrix Theory of Atomic Collisions. Application to Atomic, Molecular and Optical Processes*. — Springer, Berlin, 2011.

274. Berrington K., Eissner W., Norrington P. *Alignment of Cd atoms by photoionization.* // Comp. Phys. Commun. — 1995. — Vol. 92. — P. 290.
275. Covington A., Aguilar A., Covington I. R., Hinojosa G., Shirley C. A., Phaneuf R. A., [et al.]. *Valence-shell photoionization of chlorine-like Ar<sup>+</sup> ions* // Phys. Rev. A. — 2011. — Vol. 84. — P. 013413.
276. Kau R., Petrov I. D., Sukhorukov V. L., Hotop H. *Experimental and theoretical cross sections for photoionization of metastable atoms near threshold* // Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics. — 1996. — Vol. 29, no. 23. — P. 5673–5698.
277. McKenna C., Hart H. W. van der. *Multiphoton ionization cross sections of neon and argon* // Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics. — 2003. — Vol. 37, no. 2. — P. 457–470.
278. Zhou Z., Chu S.-I. *Time-dependent localized Hartree-Fock density-functional linear response approach for photoionization of atomic excited states* // Phys. Rev. A. — 2009. — May. — Vol. 79, no. 5. — P. 053412.
279. Kheifets A. *Revealing the Target Electronic Structure with Under-Threshold RABBITT* // Atoms. — 2021. — Vol. 9, no. 3. — ISSN 2218-2004.
280. Miyauchi N., Adachi J., Yagishita A., Sako T., Koike F., Sato T., others. *Three-photon double ionization of Ar studied by photoelectron spectroscopy using an extreme ultraviolet free-electron laser: manifestation of resonance states of an intermediate Ar<sup>+</sup> ion* // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. — 2011. — Vol. 44. — P. 071001.
281. Meyer M., Gisselbrecht M., Marquette A., Delisle C., Larzillière M., Petrov I. D., Demekhina N. V., Sukhorukov V. L. *Two-colour studies of the even-parity autoionization series  $5p_{1/2}^5 nl'(l = p, f)$  in atomic xenon* // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. — 2005. — Vol. 38. — P. 285–295.

282. Sukhorukov V. L., Petrov I. D., Schäfer M., Merkt F., Ruf M.-W., Hotop H. *Photoionization dynamics of excited Ne, Ar, Kr and Xe atoms near threshold* // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. — 2012. — Vol. 45. — P. 092001.
283. Covington A., Aguilar A., Covington I. R., Gharaibeh M. F., Hinojosa G., Shirley C. A., Phaneuf R. A., [et al.]. *Photoionization of Ne<sup>+</sup> using synchrotron radiation.* // Phys. Rev. A. — 2002. — Vol. 66. — P. 062710.
284. Kaneyasu T., Hikosaka Y., Shigemasa E., Penent F., Lablanquie P., Aoto T., Ito K. *Autoionization of the Ne<sup>+</sup> Rydberg states formed via valence photoemission.* // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. — 2007. — Vol. 40. — P. 4047–4060.
285. Faye M., Diop B., Sow M., Sakho I., Ndao A. S., Biaye M., Wagué. A. *Modified Orbital Atomic Theory Calculations of High Lying Rydberg Series in the Photoionization Spectra of Ne<sup>+</sup>.* // Chinese J. Phys. — 2015. — Vol. 53. — P. 100104.
286. Edwards A., Roud M. *Excitation of Auto-Ionizing Levels in Neon by Ion Impact.* // Phys. Rev. — 1968. — Vol. 170. — P. 140–144.

## Приложение: Статистические тензора фотона

Статистические тензора фотонов произвольной мультипольности  $L$  и четности  $\pi$   $\rho_{k\gamma q\gamma}(L, L')$  в координатной системе, где ось  $z$  выбрана вдоль направления распространения пучка, выражаются через параметры Стокса следующим образом:

$$\rho_{k0}^{\parallel}(\pi L, \pi' L') = (-1)^{L'-1} \frac{\hat{L}\hat{L}'}{6} (L1, L' - 1 | k0) \times [1 + (-1)^f + p_3(1 - (-1)^f)], \quad (\text{A.13})$$

$$\rho_{k\pm 2}^{\parallel}(\pi L, \pi' L') = (-1)^{L'+\pi'} \frac{\hat{L}\hat{L}'}{6} (L1, L'1 | k2) \times (\pm 1)^f p_l \exp[\mp 2i\xi], \quad (\text{A.14})$$

где  $f = L + L' + \pi + \pi' - k$ ,

$$p_l = \sqrt{p_1^2 + p_2^2}, \quad \cos 2\xi = \frac{p_1}{p_l}, \quad \sin 2\xi = \frac{p_2}{p_l}. \quad (\text{A.15})$$

Параметр Стокса  $p_3 = +1(-1)$  обозначает положительную (отрицательную) спиральность излучения,  $p_l$  определяет степень линейной поляризации, угол  $\xi$  характеризует наклон главной оси эллипса поляризации к оси  $x$ . Значения  $p_1 = +1(-1)$  и  $p_2 = +1(-1)$  описывают поле линейно поляризованное в направлении  $\xi = 0$ ,  $x$ -оси ( $\xi = \frac{\pi}{2}$ ,  $y$ -оси) и  $\xi = \frac{\pi}{4}$  ( $\xi = \frac{3\pi}{4}$ ), соответственно. Статистические тензоры  $\rho_{kq}^{\parallel}(\pi L, \pi' L')$  с  $q \neq 0, \pm 2$  равны нулю. Общий нормирующий множитель в Eqs. (A.13), (A.14) выбран стандартным образом, так что  $\rho_{00}(E1, E1) = \frac{1}{\sqrt{3}}$ . Для статистических тензоров справедливо следующее свойство перестановки аргументов  $\rho_{kq}(L, L') = (-1)^{L'-L+q} \rho_{k-q}^*(L', L)$ .