

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

ЯРЖЕМСКИЙ Виктор Георгиевич

**РЕЛАКСАЦИЯ И СИММЕТРИЯ МНОГОЭЛЕКТРОННЫХ
КОНФИГУРАЦИЙ**

Специальность: 01.04.07 — физика твердого тела

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора физико – математических наук

Автор:

Яржемский

Санкт – Петербург

1997

Работа выполнена в Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН.

Официальные оппоненты:

Доктор физико-математических наук,
профессор А.С. Шулаков

Доктор физико-математических наук,
профессор Р.А. Эварестов

Доктор физико-математических наук,
профессор В.П. Смилга


Ведущая организация:
Воронежский Государственный Университет

Защита состоится "5" июня 1997 г. в 15³⁰ часов
на заседании Диссертационного Совета Д. 063.57.32 по защите
диссертаций на соискание ученой степени доктора физико-
математических наук в Санкт-Петербургском Государственном
Университете по адресу: 199034 Санкт-Петербург, Университетская
наб. 7/9.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Санкт-
Петербургского Государственного Университета.

Отзывы на автореферат просьба высылать по адресу 198904, Санкт-
Петербург, Старый Петергоф, Ульяновская 1, НИИФ СПбГУ,
Ученому секретарю диссертационного совета Д 063.57.32.

Автореферат разослан "5" мая 1997 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор физ.-мат наук  В.А. Соловьев

Общая характеристика работы

Актуальность проблемы. Последние два десятилетия развития физики и химии характеризуются большими успехами в исследовании многоэлектронных эффектов в процессах взаимодействия излучения с веществом, где эти эффекты проявляются в возбужденном (конечном) состоянии, и в синтезе соединений, физические свойства которых определяются многоэлектронной природой основного состояния – сверхпроводников с необычной сверхпроводимостью. Одноэлектронные методы расчета электронного строения атомов, молекул и твердых тел, такие как методы Хартри – Фока, Хартри – Фока – Рутана, различного рода зонные и кластерные методы обладают высокой степенью точности, и их результаты, в большинстве случаев, достаточно надежны. Однако, результаты этих расчетов не могут непосредственно сравниваться с теми экспериментальными данными, которые определяются многоэлектронным характером взаимодействий. В этих случаях результаты одноэлектронных расчетов дают наилучшее начальное приближение для многоэлектронных подходов, применение которых требует правильного описания симметрии состояния.

Многоэлектронные эффекты в процессе фотоионизации определяются кулоновским взаимодействием электронов [1], а общие уравнения даются теорией возмущений Фейнмана – Дайсона [2]. Для получения эффективных методов расчета в этом случае требуются правильный учет симметрии состояния и выбор наиболее существенных диаграмм. Последнее необходимо, поскольку взаимодействия, определяющие тонкую структуру спектра, во многих случаях описываются диаграммами третьего и четвертого порядков теории возмущений, но полное число диаграмм быстро возрастает с увеличением порядка. Если энергия фотона существенно превышает энергию связи электрона исследуемой оболочки, то структура фотоэлектронного спектра определяется в основном релаксацией остова, приводящей к асимметричному уширению линий, изменению их интенсивностей и появлению дополнительных (сателлитных) линий. В последние годы внимание экспериментаторов привлекли асимметричная форма сателлитных линий в фотоэлектронных спектрах [3] и Оже – распад соответствующих состояний [4], однако, теоретическое описание сводилось к расчету лорентцевых ширин, в то время как теория влияния различных релаксационных эффектов на форму линий отсутствовала.

Экспериментальные исследования высокотемпературных сверхпроводников и сверхпроводников с тяжелыми фермионами, выявившие необычную симметрию сверхпроводящего состояния в этих

соединениях, привели к появлению теоретико – групповых подходов к сверхпроводимости [5]. Однако, несмотря на то, что физические свойства указанных типов сверхпроводников непосредственно связаны с их кристаллической симметрией (федоровской и шубниковской), до сих пор теоретико – групповое рассмотрение базировалось только на точечной симметрии и не позволяло объяснить экспериментально наблюдаемые линии нулей нечетного параметра порядка [5].

Общие принципы симметричного рассмотрения многоэлектронных конфигураций атомов, молекул и твердых тел одинаковы, различны только группы симметрии – группа полных вращений, точечная группа и пространственная группа. В случае атомов применение теории непрерывных групп и групп перестановок [6] позволило создать эффективные методы расчета коэффициентов сложения моментов и матричных элементов взаимодействий [7]. Поэтому описание симметрии многоэлектронного состояния атома сводится к правильному заданию схемы связи моментов. Описание симметрии волновой функции молекулы или твердого тела может быть существенно упрощено введением в рассмотрение подгруппы симметрии (группы локальной симметрии или группы волнового вектора) и применением метода индуцированных представлений. Метод индуцированных представлений с успехом применялся к одноэлектронным волновым функциям многоцентровых систем [8], однако его применение к двухэлектронным конфигурациям было весьма ограничено.

Цель работы.

Разработка теории спектроскопических и симметричных свойств конфигураций типа две дырки – одна частица и двухчастичных конфигураций, путем выделения наиболее существенных взаимодействий и подгрупп симметрии, что необходимо для решения следующих проблем:

1. Создание теории форм основных фотоэлектронных линий при наличии интенсивного канала распада (динамической релаксации), что включает в себя получение основных уравнений, написание программы и проведение конкретных расчетов.
2. Теоретическое описание и расчеты интенсивности и формы сателлитов в фотоэлектронных спектрах при наличии нескольких каналов уширения.
3. Учет взаимодействия релаксации и Оже – процесса.
4. Построение и классификация двухэлектронных локализованных и делокализованных состояний, таких как конечные состояния после Оже – распада в симметричных молекулах и куперовские пары в сверхпроводниках с необычной сверхпроводимостью.

Научная новизна

1. Исследовано влияние динамической релаксации на интенсивность и форму линий фотоэлектронных спектров и получена новая формула для спектроскопического фактора.
2. Установлено, что для правильного описания формы спутанных линий в фотоэлектронных спектрах необходим учет взаимодействий с непрерывным спектром до четвертого порядка теории возмущений и разработана соответствующая программа расчета. Впервые рассчитана форма и интенсивность сильно асимметричных спутантов в фотоэлектронных спектрах (например спутантов $[2s2p](^3P)3s(^2P)$ в фотоэлектронном спектре Ne).
3. Исходя из разложения в ряд функции Грина вблизи комплексного полюса, предложена новая количественная характеристика асимметрии формы линии — параметр асимметрии, не зависящий от лорентцевого уширения и предсказана асимметрия $2s$ — фотоэлектронных линий атомов от P до Ca.
4. На основе теоремы Макки дана классификация двухдырочных состояний, возникающих в симметричных молекулах после Оже — распада и разработан принципиально новый пространственно — групповой подход к волновой функции куперовской пары.
5. Доказано, что если симметрия кристалла описывается шубниковской группой типа I, то существуют симметричный запрет на образование некоторых нечетных двухэлектронных состояний на плоскостях симметрии зоны Бриллюэна.

Научная и практическая ценность

1. Разработанные метод и программа расчета спектральной функции в четвертом порядке теории возмущений позволили впервые с большой степенью точности рассчитать форму и интенсивность линий в фотоэлектронных спектрах, что может быть использовано для интерпретации фотоэлектронных спектров, получаемых с помощью синхротронного и рентгеновского излучения.
2. Для атомов от P до Ca впервые рассчитаны параметры асимметрии формы $2s$ - линий, которые могут быть полезны при исследовании начальных стадий модификации поверхности, т.е. когда дополнительные состояния еще не разрешены, а проявляются только в изменении формы линии.
3. Полученные неприводимые представления двухэлектронных состояний в твердом теле позволяют сделать отбор возможных симметрий куперовских пар, что может быть использовано для интерпретации экспериментальных данных и проверки моделей сверхпроводимости.

Положения выносимые на защиту

1. Теория форм линий в фотоэлектронных спектрах, из которой следует небольшая асимметрия широких основных линий и большая, противоположно направленная асимметрия широких спутанных линий.
2. Динамический учет релаксации в Оже – процессе.
3. Пространственно – групповой подход к изучению волновой функции куперовской пары, основанный на методе индуцированных представлений.

Апробация работы

Основные положения диссертации и отдельные ее результаты докладывались на следующих научных конференциях:

IV Семинаре специалистов социалистических стран по электронной спектроскопии (Москва, 1982), XIV Всесоюзном совещании по рентгеновской и электронной спектроскопии (Иркутск, 1984), IV Всесоюзном совещании "Физические и математические методы в координационной химии" (Новосибирск, 1987), III Всесоюзной конференции по физико – химическим основам технологии сегнетоэлектрических и родственных материалов (Звенигород, 1988), XV Всесоюзном совещании по рентгеновской и электронной спектроскопии (Ленинград, 1988), I Всесоюзном совещании "Физико – химия и технология высокотемпературных сверхпроводящих материалов" (Москва, 1989), I Всесоюзном совещании по проблемам диагностики материалов ВТСП (Черноголовка, 1989), Международном симпозиуме МАШТЕК'90 – Наука о материалах для высокой технологии (Дрезден, Германия 1990), V Международной конференции по электронной спектроскопии (Киев, Украина, 1993), VI Международной конференции по электронной спектроскопии (Рим, Италия, 1995), XVI Международной конференции "Рентгеновские и рентгеноэлектронные спектры химических соединений" (Воронеж, 1996), XVIII Чугаевском совещании по химии координационных соединений (Москва, 1996)

Публикации. Материалы диссертации изложены в 32 публикациях.

Структура диссертации. Диссертация состоит из введения, 6 глав, выводов и списка литературы. Общий объем диссертации составляет 205 страниц.

Основное содержание работы

Глава 1. Динамическая дипольная релаксация в 2s и 4p фотоэлектронных спектрах твердых тел

В энергетической области, далекой от порога фотоионизации, где многоэлектронные корреляции в непрерывном спектре невелики [1], релаксация является основным многоэлектронным эффектом, влияющим на структуру фотоэлектронного спектра. Релаксация в процессе фотоионизации может быть учтена путем включения в собственно – энергетическую часть функции Грина исходного однодырочного состояния взаимодействий с состояниями, включающими k частиц и $k+1$ дырок, без участия фотоэлектрона. Такой метод позволяет одновременно учесть как возбуждение сателлитов, так и Оже – процесс.

Существовало два подхода к расчету лорентцевых ширин линий в фотоэлектронных спектрах. В работе [9] ширина основной или сателлитной линии в фотоэлектронном спектре рассчитывалась по формуле :

$$\Gamma = 2\pi f U_{ic}^2 \quad (1),$$

где U_{ic} – кулоновский матричный элемент взаимодействия исходного дырочного состояния с континуумом состояний две дырки – одна частица, а f – спектроскопический фактор (см. ф. (6)). Ширины сателлитов, сопровождающих ионизацию валентной оболочки неона, рассчитывались Арменом и Ларкинсом [10] и Амусьей, Ли и Килиным [11] по формуле:

$$\Gamma = 2\pi U_{rc}^2 \quad (2),$$

где U_{rc} – кулоновский матричный элемент взаимодействия резонансного возбуждения (сателлита) с континуумом состояний две дырки – одна частица. Однако, фотоэлектронные спектры [12], полученные при энергии фотона 130,1 эВ, указывают на существенные отличия теоретических [10] ширин некоторых сателлитов от экспериментальных. Это означает, что для правильного описания формы линий требуется совместный учет двух типов уширения и их интерференции.

В приближении внезапных возмущений полный спектр фотоионизации i – электронной оболочки может быть представлен спектральной функцией i – дырки [13]:

$$A(\varepsilon) = \frac{1}{\pi} \text{Im} G(\varepsilon) = \frac{1}{\pi} \frac{\text{Im} \Sigma(\varepsilon)}{(\varepsilon - E_0 - \text{Re} \Sigma(\varepsilon))^2 + (\text{Im} \Sigma(\varepsilon))^2} \quad (3),$$

где $\text{Re}\Sigma(\varepsilon)$ and $\text{Im}\Sigma(\varepsilon)$ – действительная и мнимая части собственно – энергетической части функции Грина G .

Во втором порядке теории возмущений, применяемом в первой и второй главах диссертации, в гамильтониане учитывается кулоновское взаимодействие исходного однодырочного состояния $[i]$ со всеми

состояниями, включающими две дырки и одну частицу $[jk]m$. (Здесь и далее дырочные состояния отмечены квадратными скобками.)

Вклад канала релаксации $[i] \rightarrow [jk]m$ в действительную и мнимую части Σ во втором порядке теории возмущений дается формулами [13]:

$$\text{Re } \Sigma_2(\varepsilon) = \sum_m \frac{U_{im}^2}{\varepsilon - E_j - E_k + E_m} + \int_0^\infty \frac{U_{im}^2(E_m) dE_m}{\varepsilon - E_j - E_k + E_m} \quad (4),$$

$$\text{Im } \Sigma_2(\varepsilon) = \pi U_{im}^2 \delta(\varepsilon - E_j - E_k + E_m) \quad (5),$$

где $U_{im} = a_d \langle im|U|jk \rangle + a_e \langle im|U|kj \rangle -$ кулоновский матричный элемент с учетом обмена. a_d и a_e обозначают угловые части матричных элементов. При наличии нескольких каналов по ним производится суммирование. Будем условно различать два типа релаксации: возбуждение виртуальных частично – дырочных пар без изменения исходного дырочного состояния (монополярная релаксация) и его Оже – распад (динамическая релаксация). Метод функций Грина позволяет единым образом учесть оба указанных типа релаксации.

Если функция Грина имеет полюс на комплексной энергетической плоскости вблизи действительной оси, то спектроскопический фактор линии равен [9,13]:

$$f = 1 / (1 - \alpha) \quad \text{где } \alpha = \partial \text{Re } \Sigma(\varepsilon) / \partial \varepsilon|_{\varepsilon_0} \quad (6),$$

а ее лорентцева ширина определяется формулой:

$$\Gamma = 2f \text{Im } \Sigma(\varepsilon_0) \quad (7)$$

В §1.3 формулы (6) и (7) обобщаются на случай, когда существует интенсивный канал Оже – распада дырочного состояния (полюс функции Грина находится в комплексной плоскости). Разлагая собственно – энергетическую часть в ряд вблизи комплексного полюса получим:

$$A(\varepsilon) = \tilde{f} \frac{1}{\pi} \frac{\frac{\tilde{\Gamma}}{2} + \frac{\beta}{1-\alpha} (\varepsilon - \tilde{\varepsilon})}{(\varepsilon - \tilde{\varepsilon})^2 + (\tilde{\Gamma}/2)^2} \quad (8)$$

где \tilde{f} – спектроскопический фактор, определяемый теперь формулой:

$$\tilde{f} = (1 - \alpha) / [(1 - \alpha)^2 + \beta^2] \quad (9)$$

Положение центра и ширина линии даются формулами:

$$\tilde{\varepsilon} = \varepsilon_0 + \text{Im } \Sigma(\varepsilon_0) \beta / [(1 - \alpha)^2 + \beta^2] \quad (10)$$

$$\tilde{\Gamma} = 2\tilde{f} \text{Im } \Sigma(\varepsilon_0) \quad (11)$$

Величина β определяется как :

$$\beta = \partial \text{Im} \Sigma(\epsilon) / \partial \epsilon |_{\epsilon_0} \quad (12)$$

Таким образом, уширение линии, вызванное интенсивным каналом распада, всегда асимметрично, а ее спектроскопический фактор \bar{f} всегда меньше спектроскопического фактора, даваемого стандартной формулой (6).

Заметные отличия относительных интенсивностей рентгеноэлектронных линий I_{2s}/I_{2p} от теоретических отношений сечений фотоионизации σ_{2s}/σ_{2p} наблюдаются для атомов от Si до Ca [14]. Эти отличия не могут быть полностью объяснены только монополярной релаксацией, поскольку $2s-$ и $2p-$ оболочки имеют одинаковые главные квантовые числа, и соответствующие кулоновские матричные элементы в (4), а следовательно, и спектроскопические факторы (6) приблизительно равны. Однако, дырка в $2s-$ оболочке, в отличие от $2p-$ дырки, может распадаться по следующим дипольным каналам: $[2s] \rightarrow [2p3p]nd(\epsilon d)$, $[2s] \rightarrow [2p3p]ns(\epsilon s)$, $[2s] \rightarrow [2p3s]np(\epsilon p)$. Интенсивности $2s-$ линий рассчитывались как произведения Хартри – Фоковских сечений фотоионизации на спектроскопический фактор, который рассчитывался в трех приближениях: по формулам (6) и (9) и как интеграл от спектральной функции (3) в энергетическом диапазоне, соответствующем эксперименту. Для узких $2p-$ линий все три метода дают одинаковые результаты. Действительная и мнимая части собственно – энергетической части функции Грина рассчитывались по формулам (4) и (5). Волновые функции рассчитывались методом Хартри – Фока [15].

Таблица 1. Теоретические и экспериментальные [14] отношения спектроскопических факторов $2s-$ и $2p-$ линий атомов Si, P, S, Cl и Ca¹⁾.

элемент	отношение спектроскопических факторов f_{2s}/f_{2p}			$\frac{I_{2s} / I_{2p}}{\sigma_{2s} / \sigma_{2p}}$ 5)
	2)	3)	4)	
Si	0,985	0,985	0,922	0,88
P	0,975	0,974	0,857	0,97
S	0,973	0,971	0,861	0,88
Cl	0,968	0,966	0,770	0,76
Ca	0,963	0,961	0,712	0,70

- 1) Исследовались различные твердые тела, содержащие указанные атомы.
 2) Расчет по формуле (6). 3) Расчет по формуле (9). 4) Расчет по формуле (3). 5) Экспериментальное отношение спектроскопических факторов (σ_i – сечения фотоионизации в приближении Хартри – Фока).

Результаты расчета и экспериментальные данные приведены в Табл.1. Как видно из данных Табл.1, спектроскопические факторы, рассчитанные по формуле (9), лишь немного меньше рассчитанных по формуле (6). Спектроскопические факторы, рассчитанные как интеграл спектральной функции, существенно меньше указанных величин и находятся в хорошем согласии с экспериментом. Это означает, что наблюдающиеся отличия одноэлектронной теории от эксперимента вызваны асимметричным уширением линий в результате дипольной релаксации. Линия простирается в довольно широком энергетическом диапазоне и экспериментально ее трудно отделить от фона.

В Ва 4p- фотоэлектронных спектрах металлического бария и его соединений вместо двух узких линий, соответствующих $4p_{1/2}$ и $4p_{3/2}$ уровням наблюдается сложная структура. Известно, что сложная форма 4p- фотоэлектронных спектров соединений атомов от Pd до Yb [9] обусловлена динамической дипольной релаксацией 4p дырки, т.е. распадом конечного состояния $[4p] \rightarrow [4d^2]4f(\epsilon f)$.

Фотоэлектронные спектры высокого разрешения металлического бария, ВаО, ВаСО₃ и ВаF₂, полученные Ю.А.Тетериным и М.И.Сосульником с использованием монохроматизированного излучения Al K α ($h\nu = 1486,6$ эВ) на рентгеноэлектронном спектрометре НР-5950А, приведены на Рис.1 вместе с теоретическим спектром.

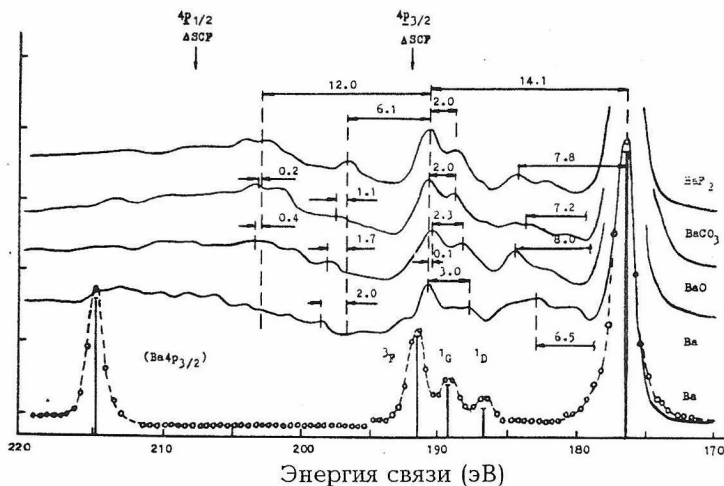


Рис. 1 Экспериментальные фотоэлектронные спектры Ва4p металлического бария, ВаО, ВаСО₃ и ВаF₂ (—) и теоретический спектр Ва4p. (—○—).

Энергия конечного состояния $[4p_{1/2}]$ такова, что возможен его реальный распад, который в приближении L-S связи запишется как:

$$[4p]{}^2P \rightarrow [4d^2]({}^1D, {}^1G, {}^3F)4f({}^2P).$$

наблюдающуюся вместо $4p_{1/2}$ — линии, можно сопоставить трем указанным термам конфигурации d^8 . Спектральные функции дырки $[4p_{1/2}]$ рассчитывались отдельно для каждого из состояний конечной конфигурации. На Рис.1 теоретические компоненты мультиплета $Ba4p_{1/2}$ обозначены символами термов конфигурации d^8 . Два основных пика экспериментальной $Ba4p_{1/2}$ структуры могут быть отнесены к термам 3F и 1G . Структура между 180 и 185 эВ связана с термом 1D и возможно с монополярным сателлитом $Ba4p_{3/2}$ линии.

Глава 2. Интенсивность и форма сателлитов монополярной релаксации в фотоэлектронных спектрах. Расчеты во втором порядке теории возмущений.

Интересной особенностью сателлитов фотоионизации $2s$ — оболочки атома Ne [3] является сильная асимметрия сателлитов синглетного канала $[2s] \rightarrow [2s2p]({}^1P)\eta(\epsilon)p({}^2S)$. Во второй главе диссертации исследуется возможность расчета интенсивности и формы таких сателлитов методом спектральных функций во втором порядке теории возмущений. В таком приближении взаимодействие резонансного возбуждения с континуумом не учитывается, ширина определяется только взаимодействием исходного состояния $[i]$ с континуумом, а асимметрия следует из структуры выражений (3) и (4).

Сателлитный спектр $2s$ — фотоионизации ионизации Ne рассчитывался методом спектральных функций во втором порядке теории возмущений, т.е. по формулам (3), (4) и (5), а интенсивности линий рассчитывались как спектроскопические факторы (6). Волновые функции возбужденных состояний рассчитывались методом Хартри — Фока [15] в потенциале двух замороженных дырок. На Рис. 2 приведены суперпозиция спектральных функций $2s$ — и $2p$ — дырок Ne, свернутая с гауссианом шириной 0,1 эВ и экспериментальный фотоэлектронный спектр [4], полученный с разрешением 0,1 эВ при энергии фотона 130 эВ. Спектральная функция $2p$ — дырки умножена на отношение сечений фотоионизации $\sigma_{2p}/\sigma_{2s} = 4,33$ при энергии фотона 130 эВ. Спектральная функция $2p$ — дырки (сателлиты 16 и 21) рассчитана в упрощенном четвертом порядке теории возмущений и обсуждается в Главе 3. Как видно из Рис.2, второй порядок теории возмущений правильно передает сильно асимметричную форму сателлита 22. Теоретические

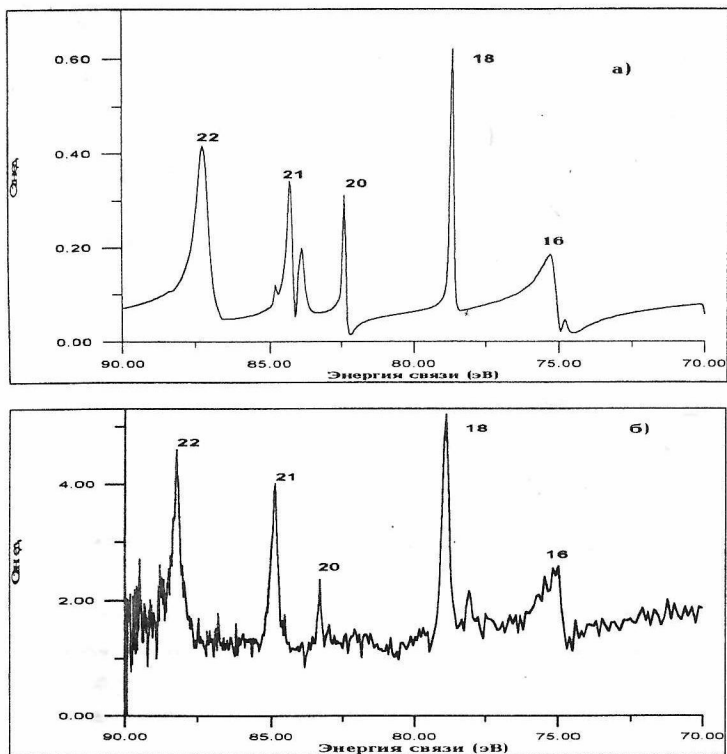


Рис. 2. Фотоэлектронный спектр неона в области спутников $[2s2p](^2S+^1P)n_l(^2L)$ ионизации валентной оболочки ($h\nu = 130$ эВ). а) Теоретический спектр. б) Экспериментальный фотоэлектронный спектр [4]. Обозначения [3]: 16- $(^3P)3s(^2P)$; 18- $(^3P)3p(^2S)$; 20- $(^3P)4p(^2S)$; 21- $^1P3s(^2P)+^3P5p(^2S)$; 22- $(^1P)3p(^2S)$.

интенсивности спутников 18 и 22 находятся в удовлетворительном согласии с экспериментом (см.Табл.2.). Степень согласия с экспериментом несколько уменьшается при увеличении главного квантового числа спутника.

Расчеты спутников $1s$ – ионизации Ne показали, что наилучшее согласие с экспериментом дает приближение, в котором для основного состояния используются волновые функции, самосогласованные для конфигурации с одной дыркой в $1s$ - оболочке. Результаты расчетов в таком приближении для двух спутнитных серий: $[1s] \rightarrow [1s2p](^3P)n(\epsilon)p(^2S)$ (нижняя серия (L)) и $[1s] \rightarrow [1s2p](^1P)n(\epsilon)p(^2S)$ (верхняя серия (U)), приведенные в Табл.3, находятся в удовлетворительном согласии с экспериментом [3].

Таблица 2. Теоретические и экспериментальные интенсивности (в % от основной линии) спутников в $2s^-$ фотоэлектронном спектре атома неона ($h\nu = 1486,6$ эВ)

состояние	линия ¹⁾	теория	экспер. [3]
[2s2p](³P)np(²S)			
3p	18	1,10	1,27
4p	20	0,32	0,13
5p ²⁾	21	0,14	0,05
6p	—	0,071	
[2s2p](¹P)np(²S)			
3p	22	2,50	3,19
4p	23	0,64	0,50
5p	24	0,26	0,17
6p	25	0,15	0,06

1) Обозначения согласно работе [3]

2) Вместе с состоянием [2s2p](¹P)3s(²P)

Таблица 3. Теоретические и экспериментальные интенсивности (в % от основной линии) спутников в $1s^-$ фотоэлектронном спектре атома неона ($h\nu = 1486,6$ эВ).

состояние	линия ¹⁾	теория	экспер.[3]
[1s2s](³S)ns(²S)			
3s	3s(L)	0,55	≈0,7
4s	4s(L)	0,16	≈0,2
5s	5s(L)	0,068	≈0,04
6s	6s(L)	0,037	≈0,01
[1s2s](¹S)ns(²S)			
3s	3s(U)	0,44	≈0,4
4s	4s(U)	0,094	≈0,1
5s	5s(U)	0,053	≈0,03
6s	6s(U)	0,024	≈0,01

1) Обозначения согласно работе [3].

Расчет также правильно передает асимметричную форму спутников серии L. Таким образом, второй порядок теории возмущений позволяет рассчитывать интенсивности спутников, и из него следует, что все широкие спутники имеют сильную асимметрию с подъемом при больших энергиях связи.

Глава 3. Учет высших порядков теории возмущений.

Для правильного расчета формы дискретных спутников в фотоэлектронном спектре при наложении континуума спутников другого канала требуется учет двух каналов уширения — за счет прямого возбуждения в континуум, за счет взаимодействия дискретного возбуждения с континуумом и интерференционного члена. В Главе 3 показано, что для этого требуется учет диаграмм до четвертого порядка, и получены соответствующие формулы для спектральной функции. Разработанная техника расчета диаграмм высших порядков применена также к Оже-спектрам.

Основные диаграммы, определяющие интенсивность и форму спутникового спектра, показаны на Рис. 3. Диаграммы высших порядков (Рис. 3 в) и г) соответствуют включению в гамильтониан кулоновского взаимодействия между состояниями типа две дырки — одна частица. В энергетической области вблизи резонансного спутникового возбуждения $[i] \rightarrow [il]r$ основной вклад в $\text{Re}\Sigma_2$ дает диаграмма, изображенная на Рис. 3 а). Если в этой энергетической области существует канал возбуждения в континуум $[i] \rightarrow [ij]c$, изображенный диаграммой Рис. 3 б), то им определяется $\text{Im}\Sigma_2$ во втором порядке теории возмущений. Взаимодействие резонансного спутникового возбуждения с континуумом спутников другого канала может быть представлено диаграммой, изображенной на Рис. 3 в). Мнимая часть этой диаграммы четвертого порядка дается следующей формулой:

$$\text{Im}\Sigma_4(\epsilon) = \frac{\pi U_{ir}^2 U_{rc}^2 (E_c) \delta(\epsilon - E_i - E_j + E_c)}{\Delta^2} \quad (13)$$

где $\Delta = \epsilon - E_i - E_l + E_r$, а $U_{rc} = a_d \langle lr || U || jc \rangle - a_e \langle lj || U || rc \rangle$ — матричный элемент взаимодействия резонансного возбуждения с континуумом. Графическая техника расчета угловых частей a_d и a_e кулоновских матричных элементов развита в § 3.4.

Диаграмма третьего порядка, изображенная на Рис. 3 г), соответствует интерференционному члену. Мнимая часть этой диаграммы может быть записана в виде:

$$\text{Im}\Sigma_3(\epsilon) = \frac{2\pi U_{ir} U_{rc} (E_c) U_{ic} (E_c) \delta(\epsilon - E_i - E_j + E_c)}{\Delta} \quad (14)$$

Объединив вклады второго, третьего и четвертого порядков в $\text{Im}\Sigma$, используя (7) и ограничившись вкладом в $\text{Re}\Sigma$ от диаграммы Рис. 3а), получим приближенную формулу для ширины линии:

$$\Gamma = \Gamma_0 + \Gamma_r \mp 2\sqrt{\Gamma_0 \Gamma_r} \quad (15),$$

где величины Γ_0 и Γ_r даются формулами (1) и (2).

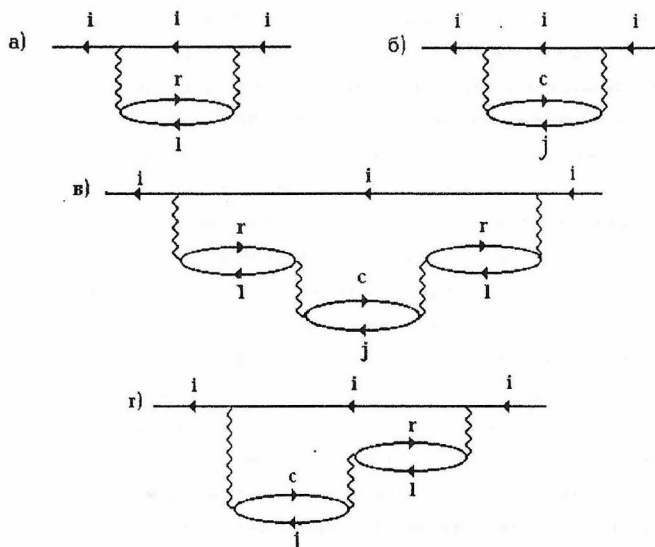


Рис.3. Диаграммы теории возмущений, учитываемые в упрощенном четвертом порядке. i , l и j – дырочные состояния, r – возбуждение в дискретное состояние, c – возбуждение в континуум, волнистая линия – кулоновский матричный элемент.

Формула (15) иллюстрирует интерференцию двух каналов уширения в центре линии. Однако, резкое изменение $\text{Im}\Sigma$ и $\text{Re}\Sigma$ приводит к нелорентцевой форме линии. Низкоэнергетическое крыло линии (в случае спутников монополярной релаксации) эффективно подавляется, и линия имеет сильно асимметричную форму. В таких случаях ширину линии лучше определять графически по спектральной функции, рассчитанной в четвертом порядке теории возмущений.

При расчете двух серий спутников в фотоэлектронном спектре Ne: $[2p] \rightarrow [2s2p](^3P)n(\varepsilon)s(^2P)$ и $[2p] \rightarrow [2s2p](^1P)n(\varepsilon)s(^2P)$, уширенных за счет взаимодействия с тремя каналами возбуждения в континуум $[2p] \rightarrow [2p^2](^1S, ^1D, ^3P)\varepsilon r(^2P)$, учитывались вклады в действительную и мнимую части Σ второго, третьего и четвертого порядков.

Спектральная функция $2p$ -дырки Ne, рассчитанная в упрощенном четвертом порядке теории возмущений и приведенная на Рис.2. передает ширину и сильно асимметричную форму спутника 16, а также отношение высот спутников 21 и 16. Спутник 21 состоит из двух частей с резким провалом между ними. В данном случае для взаимодействия с континуумом $[2p^2](^1D)$ имеет место интерференция со знаком минус в

формуле (15). Поэтому соответствующая спектральная плотность сдвигается в сторону меньших энергий связи. Однако, ширина самого провала несколько завышена. Это связано с тем, что в области провала энергетические знаменатели в формулах (13) и (14) малы, поэтому нельзя пренебрегать последующими членами ряда теории возмущений, и точность расчета в рассматриваемом приближении невысока. Тем не менее, теоретическая спектральная плотность спутника 21 почти симметрична, что находится в согласии с экспериментом [4].

Следует отметить также, что спутник 21 является суперпозицией двух состояний $3P5p(2S)$ и $1P3s(2P)$. Первое состояние соответствует $2s$ – ионизации и является наиболее интенсивным при $h\nu = 1486,6$ эВ, а второе соответствует $2p$ – ионизации и наиболее интенсивно при $h\nu = 130$ эВ. Расчеты показали, что ширины Γ_0 спутников этих серий на порядок меньше величины Γ_r . Это означает, что их ширины определяются прямым взаимодействием спутника с континуумом (диаграммами четвертого порядка), и второй порядок теории возмущений неприменим.

В §3.5 диаграммная техника высших порядков применяется к расчету Оже – спектра Ne. Если пренебречь вероятностью радиационного распада дырочного состояния, то интенсивность фотоэлектронного спектра (формула (3)) равна суммарной интенсивности всех каналов Оже – распада. Спектральная функция отдельной Оже – линии может быть получена подстановкой в числитель выражения (3) вклада в $\text{Im}\Sigma$ от данного канала Оже – распада. При этом знаменатель остается прежним. Соотношение между кинетической энергией Оже – электрона E_m и энергией связи ϵ в фотоэлектронном спектре дается δ – функцией в (5). Если линия лорентцева, то произведя интегрирование, получим, что интенсивности отдельных Оже – линий пропорциональны вкладам соответствующих Оже – переходов в ширину фотоэлектронной линии. Это означает, что интенсивность линии в Оже – спектре может быть рассчитана по формуле (7), где под $\text{Im}\Sigma$ надо понимать вклад данного канала распада в суммарную величину мнимой части собственно – энергетической части функции Грина. Следует отметить, что стандартному одноэлектронному подходу соответствует формула (7) во втором порядке теории возмущений без спектроскопического фактора. (Спектроскопический фактор для $Ne1s$ – уровня равен 0,8). Поэтому формула (7) должна использоваться, если учтены все порядки теории возмущений, дающие существенный вклад в $\text{Im}\Sigma$. В настоящей работе расчеты ограничиваются третьим порядком теории возмущений, весьма существенно влияющим на интенсивности Оже – переходов [16].

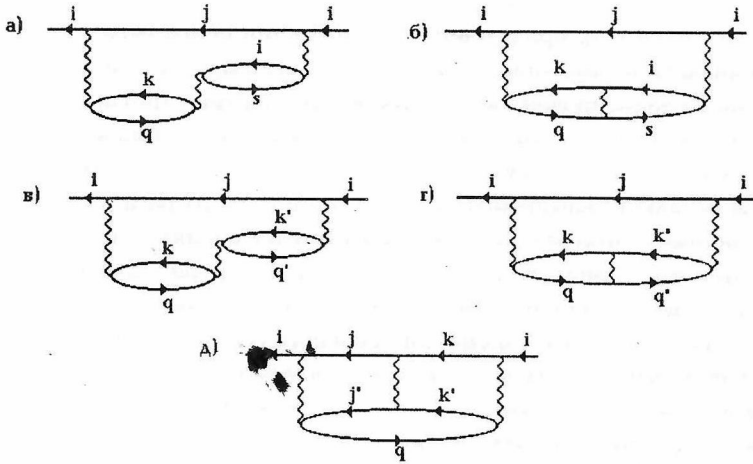


Рис. 4 Диаграммы третьего порядка, влияющие на интенсивность Оже – процесса.

i – исходная дырка, j, k – дырки в валентной оболочке, s – спутниковое возбуждение, q – Оже – электрон.

Таблица 4. Теоретические и экспериментальные матричные элементы Оже – распада Ne 1s (в эВ)

Переход	HF _{rel} ¹⁾	Корр. ²⁾	HF _{froz} ³⁾	Рел. ⁴⁾	Корр. ⁵⁾	Эксп. 6)
$[1s] \rightarrow [2s2s](^1S)$	0.0258	0.0133	0.0172	0.0165	0.0113	0.0095
$[1s] \rightarrow [2s2p](^1P)$	0.0553	0.0372	0.0320	0.0345	0.0320	0.026
$[1s] \rightarrow [2s2p](^3P)$	0.0214	0.0134	0.0090	0.0081	0.00785	0.0095
$[1s] \rightarrow [2p2p](^1S)$	0.0124	0.0210	0.00485	0.0063	0.0100	0.015
$[1s] \rightarrow [2p2p](^1D)$	0.155	0.134	0.0680	0.0837	0.0849	0.089
сумма	0.270	0.219	0.131	0.149	0.146	0.149

1) "Релаксированное" приближение Хартри – Фока [16]. 2) Расчет с учетом взаимодействия между каналами в "релаксированном" приближении Хартри – Фока [16]. 3) "Замороженное" приближение Хартри – Фока. 4) Динамический учет релаксации в "замороженном" приближении Хартри – Фока. 5) Учет релаксации и взаимодействия между каналами в "замороженном" приближении Хартри – Фока. 6) Экспериментальные интенсивности линий в Оже – спектре, нормированные на ширину Ne 1s – уровня [17].

Оже спектр неона с учетом взаимодействия между каналами был рассчитан Келли [16], причем волновые функции непрерывного спектра рассчитывались в самосогласованном поле двух дырок в конечном состоянии ("релаксированное" приближение Хартри – Фока). После учета взаимодействий между каналами относительные интенсивности линий находятся в хорошем согласии с экспериментом [17], но абсолютные значения остались завышенными примерно в полтора раза (см. Табл. 4). Для сравнения в этой же таблице приведены интенсивности, рассчитанные в "замороженном" приближении Хартри – Фока, т.е. когда волновые функции непрерывного спектра рассчитываются с использованием волновых функций основного состояния. В этом случае суммарная интенсивность находится в удовлетворительном согласии с экспериментом. Приведенные данные указывают на существенное влияние релаксации на Оже – спектр.

В диссертации разработан метод динамического учета релаксации в Оже – процессе. В таком подходе используются функции основного состояния и возбужденные функции, рассчитанные в поле двух замороженных дырок. Влияние релаксации (возбуждения спутников) на Оже – процесс учитывается диаграммами третьего порядка, изображенными на Рис. 4 а),б). Результаты расчета интенсивностей Оже – переходов с учетом их взаимодействий с спутниковыми возбуждениями приведены в Таблице 4. В таком подходе наиболее существенно возросли интенсивности переходов $[2s2p](1P)$ и $[2p^2](1S,1D)$, что привело к улучшению согласия с экспериментом. Диаграммы Рис. 4 в), г) соответствуют взаимодействию между различными Оже – переходами, а диаграмма Рис. 4 д) – взаимодействию основных конфигураций. После учета всех диаграмм Рис.4 достигнуто хорошее согласие с экспериментом как относительных интенсивностей, так и полной ширины $1s^-$ уровня.

Глава 4. Параметры асимметрии формы линий в фотоэлектронных спектрах твердых тел.

Как было показано в Главе 2, динамическая дипольная релаксация $2s$ дырки в атомах от Р до Са приводит к асимметричному уширению линий, причем направление такого уширения противоположно направлению асимметрии, вызванной неупругим рассеянием. Такая асимметрия $2s^-$ спектра Аг была экспериментально установлена в работе [18], но была связана ее авторами с континуумом спутников от $2p^-$ линии. Теоретические расчеты показали, что спутниками определяется только 1/3 такой асимметрии, а остальные 2/3 – асимметричным уширением $2s^-$ линии, вызванным дипольной релаксацией.

В Главе 4 рассчитываются ширины и параметры асимметрии $2s^-$ фотоэлектронных линий атомов от Si до Ca и исследуется возможность получения параметров асимметрии из экспериментальных спектров методом подгонки. Формулу (8) можно рассматривать как определение квазилоrentцевой асимметричной функции с параметром асимметрии:

$$\beta' = \beta / (1 - \alpha) \quad (16)$$

Теоретические ширины и параметры асимметрии приведены в Табл.5. Теоретическая ширина Ar $2s$ линии равна 2,21 эВ, что удовлетворительно согласуется с экспериментальной величиной 2,25 эВ [18].

Таблица 5. Теоретические лорентцевы ширины линий Γ (эВ) и параметры асимметрии фотоэлектронных $2s$ линий.

атом	Si	P	S	Cl	Ar	K	Ca
Γ	1,00	1,25	1,50	1,69	2,21	2,50	2,77
β'	-0,011	-0,013	-0,016	-0,017	-0,021	-0,022	-0,022

Фотоэлектронные спектры исследуемых твердых тел были получены Т.Райхом в Институте им. Фрица Хабера в Берлине и П.Штройбелем в Лейпцигском Университете. Для определения экспериментальных параметров асимметрии применялась подгонка параметров линии (положения, высоты, лорентцевой и гауссовой ширины и параметра асимметрии) нелинейным методом наименьших квадратов. Если спектр получен с использованием монохроматизированного излучения, то производилась подгонка дублетом с фиксированным сдвигом и отношением интенсивностей компонент. Перед подгонкой вычитался линейный фон. Результаты анализа экспериментальных спектров методом подгонки приведены в Табл. 6. На Рис.5 приведены экспериментальный (полученный с использованием монохроматизированного Al $K\alpha$ – излучения ($h\nu = 1486,6$ эВ)) и подогнанный спектры P $2s$ InP. Отрицательный параметр асимметрии, полученный в результате подгонки (см.Табл. 6) соответствует подъему спектра при меньших энергиях связи и качественно совпадает с теорией (см. Табл 5).

В металлах (см. данные для Ag в Табл.6) положительная асимметрия обусловлена релаксацией электронов зоны проводимости, и на ее фоне небольшая отрицательная асимметрия вряд ли может наблюдаться. В полупроводниках, где также может существовать релаксация электронов зоны проводимости, отрицательная асимметрия $2s^-$ линий не всегда непосредственно наблюдается. Однако, во всех рассмотренных случаях, параметр асимметрии $2s^-$ линий сдвинут в сторону более отрицательных

Таблица 6. Экспериментальные лорентцевы ширины Γ (эВ) и параметры асимметрии β' . Величина Γ_G соответствует гауссовому уширению фотоэлектронных линий.

образец	линия	Γ_G	Γ	β'
Ag 1)а)	Ag 3d _{5/2}	0,58	0,52	0,015
Ag 2)а)	Ag 3d _{5/2}	0,51	0,81	0,017
InP 1)б)	P 2s	0,68	1,01	-0,025
InP 1)б)	In 3d _{5/2}	0,45	0,32	-0,0042
PbS 1)б)	S 2s	0,73	1,34	0,0019
PbS 1)б)	Pb 4f _{7/2}	0,46	0,27	0,028
Ca ₃ (PO ₄) ₂ 2)б)	P 2s	1,76	2,10	-0,040
CaSO ₄ 2)б)	S 2s	1,81	2,35	-0,049
CaSO ₄ 2)а)	S 2s	1,18	2,16	-0,015
K ₂ SO ₄ 2)б)	K 2s	1,91	2,44	-0,022
CaSO ₄ 2)а)	Ca 2s	1,60	2,81	-0,011
CaSO ₄ 2)б)	Ca 2s	2,32	2,73	-0,022

1) Монохроматизированное и 2) немонахроматизированное излучение Al K α . а) Напыленный металл. б) Монокристалл, сколотый в вакууме.
 в) Порошкообразные образцы. А) Монокристалл, сколотый непосредственно перед введением в вакуумную систему.

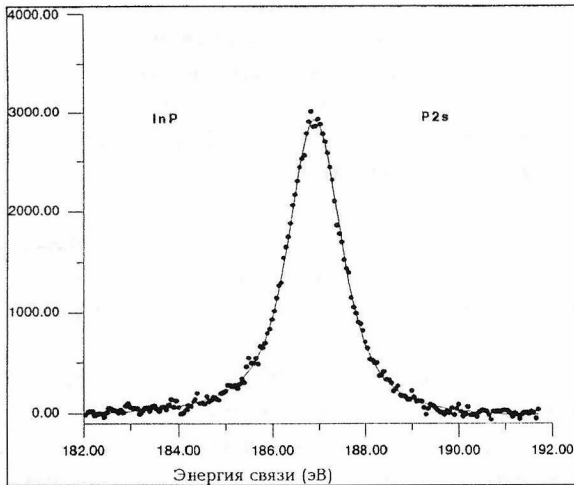


Рис.5 Экспериментальный (точки) и подогнанный (линия) P2s спектры InP.

значений по сравнению с линиями, симметричными в атомном приближении, In $3d_{5/2}$ и Pb $4f_{7/2}$. Наблюдается отрицательная асимметрия для $2s$ — линий S и Ca монокристалла CaSO_4 , сколотого непосредственно перед введением в вакуумную камеру. На поверхности порошкообразных образцов всегда присутствуют другие химические формы исследуемых элементов, приводящие к появлению асимметрии линий. Химические сдвиги в соединениях Ca обычно невелики и экспериментальные параметры асимметрии во всех случаях находятся в качественном согласии с теорией. Химические сдвиги в соединениях S и P, как правило, существенно больше, и экспериментальные параметры асимметрии для порошкообразных образцов значительно отличаются от теоретических.

Глава 5. Метод индуцированных представлений и его применение к построению электронных состояний в многоцентровых системах.

В пятой главе диссертации метод индуцированных представлений применен для классификации двухэлектронных (двухдырочных) состояний в симметричных системах. Рассмотрим многоцентровую квантовую систему (молекулу или твердое тело) с группой симметрии G . Пусть физически выделена подгруппа H локальной симметрии атома A_1 с базисом ϕ_λ , принадлежащим НП (неприводимому представлению) D^k этой подгруппы. Разложим группу G в левые смежные классы по подгруппе H :

$$G = \sum_i^n p_i H, \quad (17)$$

Совокупность функций $p_i \phi_\lambda^k$ ($i = 1..n, \lambda = 1..|D^k|$) инвариантна в группе G и образует базис индуцированного представления $D^k \uparrow G$, задаваемого формулой [19]:

$$(D^k \uparrow G)(g)_{i\lambda, j\nu} = D_{\lambda, \nu}^k(p_i^{-1} g p_j) \delta(p_i^{-1} g p_j, H)$$

$$\text{где } \delta(p_i^{-1} g p_j, H) = \begin{cases} 1, & \text{если } p_i^{-1} g p_j \in H \\ 0, & \text{если } p_i^{-1} g p_j \notin H \end{cases} \quad (18)$$

Двухдырочные состояния молекул, возникающие после Оже — распада классифицируются по мультиплетности и способу локализации [20]. В случае больших молекул возникает проблема классификации повторяющихся НП. Такие состояния содержатся в кронекеровском квадрате исходного базиса $p_i \phi_\lambda^k$. Для построения двухэлектронных орбиталей определенной мультиплетности воспользуемся теоремой Макки о симметризованных кронекеровских квадратах. Разложим группу G в двойные классы по подгруппе H , т.е представим ее в виде:

$$G = \sum_{\sigma} H d_{\sigma} H \quad (19)$$

Для выяснения смысла представителей двойных классов рассмотрим в качестве примера молекулу симметрии O_h , состоящую из центрального атома и шести эквивалентных лигандов с локальной симметрией C_{4v} . В этом случае разложение (19) содержит три двойных класса, определяемых тождественным элементом, пространственной инверсией и вращением вокруг оси X на 90° , которые соответствуют трем типам локализации (одноцентрковой, транс и цис).

Для каждого d_σ в (19), включая единичный элемент d_1 , введем группу $M_\sigma = H \cap d_\sigma H d_\sigma^{-1}$ и рассмотрим ее представление, даваемое формулой:

$$P_\sigma(m) = D^k(d_\sigma^{-1} m d_\sigma) \otimes D^k(m) \quad (20),$$

где \otimes обозначает прямое (кронекеровское) произведение представлений. Для построения двухэлектронной волновой функции применим теорему Макки о симметризованных кронекеровских квадратах [19]. В формулировке этой теоремы существенным является тип двойного класса в (19). Если α самообратимый двойной класс (т.е. $H d_\alpha H = H d_\alpha^{-1} H$), то возможны два расширения представления P_α на левый смежный класс aM_α группы $M_\alpha^* = M_\alpha + aM_\alpha$, характеры которых определяются формулами:

$$\chi(P_\alpha^+(am)) = \chi(D^k(amam)) \quad (21)$$

$$\chi(P_\alpha^-(am)) = -\chi(D^k(amam)) \quad (22),$$

где $a = d_\alpha h = \bar{h} d_\alpha^{-1}$, $h, \bar{h} \in H$.

Элементы группы M_α образуют подгруппу, оставляющую на месте пару атомов, а элементы левого смежного класса aM_α меняют эти атомы местами. Согласно теореме Макки, симметричная и антисимметричная части кронекеровского квадрата индуцированного представления $D^k \uparrow G$ даются соответственно двумя следующими формулами:

$$\left[(D^k \uparrow G) \otimes (D^k \uparrow G) \right] = \left[D^k \otimes D^k \right] \uparrow G + \sum_\alpha P^{\alpha+} \uparrow G + \sum_\beta P^\beta \uparrow G \quad (23)$$

$$\left\{ (D^k \uparrow G) \otimes (D^k \uparrow G) \right\} = \left\{ D^k \otimes D^k \right\} \uparrow G + \sum_\alpha P^{\alpha-} \uparrow G + \sum_\beta P^\beta \uparrow G \quad (24)$$

Первые члены в правых частях (23) и (24) соответствуют единичному двойному классу. Суммирование во вторых слагаемых проводится по неединичным самообратимым двойным классам α , а в третьих слагаемых — по несообратимым двойным классам β , т.е. таким, что $H d_\beta H \neq H d_\beta^{-1} H$. В рассматриваемом случае несообратимые двойные классы отсутствуют.

Таблица 7. Дополнительная классификация двухцентровых цис – орбиталей по НП группы C_{2v}

НП группы C_{2v}	НП группы O_h
$2A_1^s$	$2A_{1g}^s + 2E_g^s + 2T_{1u}^s + 2T_{2g}^s + 2T_{1u}^s$
A_2^s	$A_{1u}^s + E_u^s + T_{1g}^s + T_{2g}^s + T_{2u}^s$
B_1^s	$A_{2u}^s + E_u^s + T_{1g}^s + T_{1u}^s + T_{2g}^s$
$2B_2^t$	$2A_{2g}^t + 2E_g^t + 2T_{1g}^t + 2T_{1u}^t + 2T_{2u}^t$
A_2^t	$A_{1u}^t + E_u^t + T_{1g}^t + T_{2g}^t + T_{2u}^t$
B_1^t	$A_{2u}^t + E_u^t + T_{1g}^t + T_{1u}^t + T_{2g}^t$

Теорема Макки позволяет классифицировать синглетные и триплетные двухэлектронные состояния по типу двойного класса (типу локализации). Если представления P_α^\pm приводимы, то разлагая их по НП группы M_α^* до индукцирования (в ф. (23) и (24)), можно получить дополнительную классификацию двухэлектронных состояний по индексу НП этой группы. Классификация π – орбиталей при цис – локализации в октаэдре приведена в Табл.7. Такая классификация двухэлектронных состояний является более полной, чем классификация только по спиновой мультиплетности [20].

Глава 6. Постранственно-групповой подход к волновой функции куперовской пары

Неприводимые представления пространственных групп получаются индукцированием НП группы волнового вектора [19], поэтому метод индукцированных представлений, рассмотренный в Главе 5 может быть применен также к построению двухэлектронных состояний в твердом теле. Примером таких состояний являются куперовские пары. Волновая функция куперовской пары удовлетворяет следующим условиям [21]:

$$F(\mathbf{r}', \mathbf{r}; \sigma', \sigma) = -F(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \sigma, \sigma') \quad (25)$$

$$F(\mathbf{r} + \mathbf{R}, \mathbf{r}' + \mathbf{R}; \sigma, \sigma') = F(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \sigma, \sigma') \quad (26)$$

При сильном спин – орбитальном взаимодействии возможные НП куперовской пары содержатся в антисимметризованном кронекеровском квадрате двузначного НП пространственной группы G , для построения которого в диссертации используется теорема Макки. Вследствие трансляционной периодичности (26) паре отвечают только состояния с полным импульсом равным нулю, что значительно сокращает число

возможных НП. В общей (несимметричной точке) точке зоны Бриллюэна и на плоскостях симметрии одноэлектронные состояния, преобразующиеся по двузначным НП, дополнительно вырождены вследствие симметрии относительно обращения времени и описываются копредставлениями [22]. В этом случае полная симметрия кристалла описывается шубниковской группой типа II (федоровской группой, дополненной обращением времени) [19]. Если волновой вектор рассматриваемого одноэлектронного состояния находится внутри зоны Бриллюэна, то полный импульс пары равен нулю только для двойного класса в (19), определяемого пространственной инверсией. Применяя формулу (24) к копредставлению в общей точке зоны, где $M_{\alpha}^* = C_i$, получаем, что $P_{\alpha}^- = A_g + 3A_u$. Согласно теореме взаимности Фробениуса [19], индуцированное представление $P_{\alpha}^- \uparrow G$ содержит только те НП группы G , характеры которых не ортогональны характеру НП P_{α}^- на группе M_{α}^* . Таким образом, в общей точке зоны Бриллюэна, где группа волнового вектора состоит только из единичного элемента, кристаллической симметрией разрешены любые НП куперовских пар. Четные НП соответствуют синглетным парам, а нечетные – триплетным [23]. Если в кристалле существуют спонтанные магнитные поля, то его симметрия описывается шубниковской группой типа I (федоровской группой без обращения времени) [19] и одноэлектронные волновые функции принадлежат двузначным НП федоровской группы [22]. В этом случае $P_{\alpha}^- = A_u$, и возможны только нечетные относительно пространственной инверсии двухэлектронные состояния.

На плоскостях симметрии, где $M_{\alpha}^* = C_{2h}$, для антисимметризованного квадрата копредставления получаем, что $P_{\alpha}^- = A_g + 2A_u + B_u$. В этой сумме присутствуют все нечетные НП группы C_{2h} и отсутствует четное НП B_g . Это означает, что на плоскостях симметрии некоторые из четных НП запрещены, но нет запрета на нечетные НП. Если же симметрия кристалла описывается шубниковской группой типа I, то $P_{\alpha}^- = A_u$. Отсутствие всех четных НП группы C_{2h} означает, что в этом случае на плоскостях симметрии запрещены все четные НП группы G . Отсутствие второго нечетного НП группы C_{2h} означает, что некоторые из нечетных НП группы G также запрещены.

В Главе 6 диссертации рассчитаны возможные НП куперовских пар для направлений и плоскостей симметрии для пространственных групп D_{2h}^1 , D_{4h}^{17} , D_{6h}^4 и O_h^6 . В Табл. 8 приведены результаты для группы D_{6h}^4 . Эти

данные могут быть использованы для исследования структуры волновой функции куперовской пары (сверхпроводящего параметра порядка [23]) определенной симметрии. Начав с общей точки зоны Бриллюэна, где разрешены все НП (если симметрия кристалла описывается шубниковской группой типа I, то все нечетные НП), можно перечислить все направления и плоскости, где данное НП отсутствует. Отсутствие определенного НП в антисимметризованном кронекеровском квадрате означает, что два эквивалентных электрона с данным волновым вектором нельзя связать в пару заданной симметрии, или что сверхпроводящий параметр порядка такой симметрии обращается в нуль. При пересечении такого направления с Ферми – поверхностью получаем точку, где сверхпроводящий параметр порядка обращается в нуль. Если же данное НП отсутствует на плоскости симметрии в зоне Бриллюэна, то сверхпроводящий параметр порядка обращается в нуль на целой линии на Ферми – поверхности. Если симметрия кристалла описывается шубниковской группой типа II, то полученные выводы качественно совпадают с выводами работ [5,23] – возможны симметричные требования на обращение в нуль четного параметра порядка как для точек, так и для линий на Ферми – поверхности, в то время как для нечетного параметра порядка возможны только симметричные требования на обращение в нуль в точках на Ферми – поверхности. Однако, если симметрия кристалла описывается шубниковской группой типа I, то четные двухэлектронные состояния запрещены, как в общей точке зоны, так и на плоскостях симметрии, и возникают симметричные требования на обращение в нуль нечетного параметра порядка на линиях Ферми – поверхности, что имеет важное значение для интерпретации экспериментальных данных.

Характер изменения физических величин, таких как удельная теплоемкость и коэффициент поглощения ультразвука, связан со структурой параметра порядка (волновой функции куперовской пары) [5, 23]. Экспоненциальная зависимость соответствует обычным сверхпроводникам со сферически симметричным параметром порядка. В необычных сверхпроводниках, таких как $U\text{Be}_{13}$ и UPt_3 , степенной характер изменения этих величин указывает на то, что параметр порядка обращается в нуль в точках или на линиях Ферми – поверхности [5].

В качестве примера применения полученных результатов рассмотрим сверхпроводник с тяжелыми фермионами UPt_3 . Термодинамические и транспортные измерения указывают на то, что параметр порядка UPt_3 обращается в нуль на линиях Ферми – поверхности [5]. Из экспериментов по релаксации спинов мюонов в UPt_3 следует, что сверхпроводящий

параметр порядка обращается в нуль на линии в плоскости основания и в точке на вертикальной оси Δ [24]. Отсутствие изменений в сдвиге Найта ниже T_{c1} , наблюдаемое в ЯМР ^{195}Pt , указывает на нечетность функции спаривания [25]. Вследствие наличия внутреннего магнитного поля, наблюдаемого в релаксации спинов мюонов [26], симметрия этого сверхпроводника описывается шубниковской группой типа I.

Таблица 8 позволяет на основании экспериментальных данных сделать отбор возможных симметрий параметра порядка $U\text{Pt}_3$. Параметр порядка симметрии E_{1u} , B_{1u} и B_{2u} обращается в нуль на линии в плоскости основания, что находится в согласии с термодинамическими и транспортными измерениями [5] и с результатами работы [24]. Но, кроме того, каждое из НП B_{1u} и B_{2u} отсутствует в разложении антисимметризованного квадрата на одном из двух типов

Таблица 8. Неприводимые представления куперовских пар для пространственной группы D_{6h}^4 .

k (H), НП ¹⁾	НП куперовской пары
Δ (C_{6v})	
$P_1.P_2$	$A_{1g}+A_{1u}+E_{1u}$
P_3	$A_{1g}+A_{1u}+B_{1u}+B_{2u}$
плоскости	
$\Gamma_X Y^2$)	
$P_1.P_2$	$A_{1u}+A_{2u}+2E_{2u}$
$\Delta(p_1.p_2)$	все НП кроме B_{1g} и B_{2g}
Γ_{LM}^3)	
$P_1.P_2$	$A_{1u}+B_{2u}+E_{1u}+E_{2u}$
$\Delta(p_1.p_2)$	все НП кроме A_{2g} и B_{1g}
Γ_{KN}^3)	
$P_1.P_2$	$A_{1u}+B_{1u}+E_{1u}+E_{2u}$
$\Delta(p_1.p_2)$	все НП кроме A_{2g} и B_{2g}

1) Двухзначные НП p_i группы вектора k и направления в одноэлектронной зоне Бриллюэна обозначены согласно Ковалеву [22]. Копредставления обозначены $\Delta(p_j)$. 2) Плоскость основания 3) Вертикальная плоскость

неэквивалентных вертикальных плоскостей симметрии, в то время как экспериментально наблюдается [24] обращение в нуль параметра порядка только в точке на вертикальной оси Δ . Поэтому указанные два

НП следует отбросить. Параметр порядка симметрии E_{1u} обращается в нуль в точке на оси Δ , если основное одноэлектронное состояние имеет симметрию p_3 . В этом случае достигается полное согласие с экспериментальными данными [24]. Полученный теоретико – групповой результат совпадает с выводом работ [27, 28] о том, что сверхпроводимость в UPt_3 определяется параметром порядка симметрии E_{1u} .

Выводы

1. Разработана теория формы основных линий в фотоэлектронных спектрах при наличии интенсивного канала распада (динамической релаксации) и получена формула для спектроскопического фактора в этом случае. Теоретически предсказано отрицательное направление асимметрии (противоположное направлению асимметрии, вызванной неупругим рассеянием электронов) $2s^-$ линий в фотоэлектронных спектрах атомов от **P** до **Ca**, что впоследствии подтверждено экспериментально.
2. Предложен и исследован новый параметр асимметрии формы линий в фотоэлектронных спектрах. Установлено, что отрицательная асимметрия $2s^-$ линий в фотоэлектронных спектрах атомов от **P** до **Ca** проявляется в изолирующих твердых телах, содержащих эти атомы. В металлах и, в ряде случаев, в полупроводниках, естественная отрицательная асимметрия $2s^-$ линий не наблюдается из – за наличия более сильной положительной асимметрии, вызванной релаксацией электронов зоны проводимости.
3. На основе разработанной теории формы сателлитов монополярной релаксации во втором и в четвертом порядках теории возмущений показано, что все широкие сателлиты в фотоэлектронных спектрах имеют положительное направление асимметрии. Теоретические спектры сателлитов $2s^-$ и $2p^-$ фотоионизации атома неона правильно передают форму и относительные интенсивности экспериментальных линий, что позволяет интерпретировать фотоэлектронные спектры по форме линий.
4. На основе теоретических спектральных функций показано, что тонкая структура $Va4p_{1/2}$ линии в фотоэлектронных спектрах соединений **Va** обусловлена мультиплетным расщеплением в конечном (релаксированном) состоянии $4d^84f$ и, что отличия данных одноэлектронной теории от эксперимента для относительных интенсивностей $2s^-$ и $2p^-$ фотоэлектронных линий атомов от **P** до **Ca** обусловлены динамической релаксацией (Оже – распадом) $2s^-$ дырки.
5. С помощью динамического метода учета релаксации в Оже – процессе показано, что релаксация в наибольшей степени увеличивает

интенсивности Оже — линий с участием самых внешних валентных электронов и достигнуто существенное улучшение точности расчета.

6. Показано, что теорема Макки дает возможность эффективно строить и классифицировать двухэлектронные орбитали в многоцентровых системах (молекулах, твердых телах). Применение метода индуцированных представлений позволило дать дополнительную классификацию двухдырочных состояний, возникающих после Оже — распада, и сделать отбор возможных симметрий куперовских пар для пространственных групп O_h^6 , D_{6h}^4 , D_{4h}^{17} и D_{2h}^1 , что необходимо для интерпретации экспериментальных данных

7. Установлено, что если симметрия кристалла описывается шубниковской группой типа I, то существует запрет на образование части нечетных двухэлектронных состояний на плоскостях симметрии зоны Бриллюэна и показано, что в кристаллической симметрии D_{6h}^4 двухэлектронная волновая функция симметрии E_{1u} имеет структуру, согласующуюся с экспериментальными данными для сверхпроводника UPt_3 .

Основные результаты диссертации опубликованы в работах:

1. Яржемский В.Г., Нефедов В.И., Амусья М.Я., Хейфец А.С. Сечения фотоионизации внутренних электронных оболочек. // IV Семинар специалистов социалистических стран по электронной спектроскопии, Москва, 1982. С. 73 — 74.
2. Яржемский В.Г., Муравьев Э.Н. Метод индуцированных представлений в теории молекулярных орбиталей. // Докл. АН СССР. 1984 Т. 278. № 4. С. 945 — 948.
3. Нефедов В.И., Яржемский В.Г., Гофман М.М. Расчет относительных интенсивностей рентгеноэлектронных и фотоэлектронных спектров химических соединений. // в кн. Химическая связь и строение молекул (ред. В.И. Нефедов), М. Наука 1984. С. 108 — 122.
4. Яржемский В.Г., Хейфец А.С., Нефедов В.И., Амусья М.Я. Влияние релаксации на сечения фотоионизации 2s — и 2p — оболочек атома аргона. // Тезисы докладов XIV Всесоюзного совещания по рентгеновской и электронной спектроскопии, Иркутск, 1984. Кн.1. С. 99.
5. Kheifets A.S., Amusia M.Ya., Yarzhemsky V.G. On the validity of quasi — particle approximation in photoelectron spectroscopy. // J.Phys.B: At. Mol. Opt. Phys. 1985. Vol.18. P. L343 — L350.
6. Яржемский В.Г., Муравьев Э.Н. Правила отбора для переходов между электронными состояниями в твердом теле. // Докл. АН СССР. 1986 Т. 288(1). С. 162 — 165.

7. Яржемский В.Г., Муравьев Э.Н.. Молекулярные орбитали твердого тела.// Докл. АН СССР 1987. Т. 294. № 3. С. 656 – 660.
8. Яржемский В.Г. Метод индуцированных представлений в теории координационных соединений, нежестких молекул и твердого тела.//Тезисы докладов IV Всесоюзного совещания "Физические и математические методы в координационной химии, Новосибирск, 1987. Т.1. С. 115.
9. Яржемский В.Г., Муравьев Э.Н. Шубниковская симметрия, химическая связь и кулоновское взаимодействие в высокотемпературных сверхпроводниках.// Тезисы докладов III Всесоюзной конференции по физико – химическим основам технологии сегнетоэлектрических и родственных материалов, Звенигород, 1988, С.197.
10. Яржемский В.Г., Колотыркин И.Я., Каплан Г.И., Ждан П.А. Асимметрия формы линий в рентгеноэлектронных спектрах. //Тезисы докладов XV Всесоюзного совещания по рентгеновской и электронной спектроскопии, Ленинград. 1988, С. 25 – 26.
11. Колотыркин И.Я., Яржемский В.Г., Вайсберг Б.С., Ждан П.А. Комплекс программ с банком данных для эмиссионных электронных спектров.//XV Всесоюзное совещание по рентгеновской и электронной спектроскопии, Ленинград, 1988, С. 104.
12. Яржемский В.Г., Муравьев Э.Н. Шубниковская симметрия и кулоновское взаимодействие в высокотемпературных сверхпроводниках.// Доклады АН СССР, 1989, Т.304, № 4. С.921 – 925.
13. Яржемский В.Г., Муравьев Э.Н. Влияние кулоновского взаимодействия и смешивания конфигураций на зонную структуру и образование пар в высокотемпературных сверхпроводниках.// Тезисы докладов I Всесоюзного совещания "Физико – химия и технология высокотемпературных сверхпроводящих материалов, Москва, 1989. С.96 – 97.
14. Каплан, Г.И., Яржемский В.Г., Ждан П.А. Влияние обработки ВТСП – керамики на интенсивность и форму рентгеноэлектронных линий от уровней с короткоживущим конечным состоянием.// Тезисы докладов I Всесоюзного совещания по проблемам диагностики материалов ВТСП. Черногловка, 1989. С. 98.
15. Яржемский В.Г. Волновая функция куперовской пары при нарушении симметрии относительно обращения времени. // Сверхпроводимость: физика, химия, техника. 1990. Т. 3. № 11. С. 2504 – 2510.
16. Колотыркин И.Я., Яржемский В.Г., Б.С.Вайсберг Б.С., Ждан П.А. Разработка комплекса программ для математического и информационного обеспечения электронной спектроскопии. // Bulgarian Academy of

Sciences, Communication of the Department of Chemistry. 1990. Vol.23, №1, P.3–8.

17. Yarzhemsky V.G., Kolotyркин I.Ya., Dulin D.A. Relaxation effects in X-ray photoelectron spectra of high-temperature superconductors and their connection with electronic structure.// Collected abstracts. International symposium MASHTEC'90. Materials science for high technologies. Dresden, 1990, Vol. 1. P. 162.

18. Яржемский В.Г., Колотыркин И.Я., Каплан Г.И., Ждан. П.А. Применение асимметричных спектральных функций для разложения рентгеноэлектронных спектров поверхности твердого тела. // Поверхность. Физика, химия, механика. 1990, Т. 2, С. 141–146.

19. Яржемский В.Г., Райх Т., Чернышева Л.В. Влияние дипольной релаксации на относительные интенсивности 2s- и 2p- линий в рентгеноэлектронных спектрах Si, S и Ca. // Оптика и спектроскопия. 1991. Т. 70. вып. 1, С. 26–30.

20. Яржемский В.Г., Муравьев Э.Н. Мультиплетность и четность волновой функции куперовской пары в кристаллах симметрии O_h^6 .// Доклады АН СССР. 1991. Т. 317. № 5. С. 1124–1129.

21. Yarzhemsky V.G., Murav'ev E.N. Space group approach to the wave function of a Cooper pair // J. Phys.:Condens. Matter. 1992, Vol. 4, P. 3525–3532.

22. Yarzhemsky V.G., Teterin Yu.A., Sosulnikov M.I. dynamic dipolar relaxation in X-ray photoelectron spectra of Ba4p subshell in barium compounds. // J.Electron Spectrosc.Relat.Phenom. 1992. Vol. 59. P.211–222.

23. Yarzhemsky V.G., Reich T., Chernysheva L.V. The influence of Coster-Kronig decay processes on the relative intensities of 2s and 2p photoelectron lines of Si, P, S, Cl and Ca. // J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 1992. Vol. 58. P. 67–74.

24. Yarzhemsky V.G., Armen G.B., Larkins F.P., Calculation of the shake-up satellites in the 1s and 2s X-ray photoelectron spectra of neon. // Abstracts. Internation conference on X-ray and inner-shell processes. Debrecen, Hungary, 1993. P. 361.

25. Yarzhemsky V.G., Armen G.B., Larkins F.P., Calculation of the shake-up satellites in the 1s and 2s X-ray photoelectron spectra of neon. // J.Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 1993, vol.26, P. 2785–2794.

26. Yarzhemsky V.G. Calculation of lineshapes and satellite structure in X-ray photoelectron spectra.//Abstracts. 5th International conference on electron spectroscopy. Kiev, 1993, P. O1.07.

27. Яржемский В.Г. Сателлитные линии в фотоэлектронном спектре при наложении континуума. // Опт. и спектроск. 1994. Т. 77. № 3. С. 338–341.

28. Yarzhemsky V.G., Kheifets A.S., Armen G.B., Larkins F.P. Linewidths and intensities of satellites in photoelectron spectra in the presence of underlying continuum. // *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 1995. Vol. 28. P. 2105 – 2112.
- 29 Yarzhemsky V.G. Wavefunction of a Cooper Pair in Crystals of D_{2h}^1 and D_{4h}^{17} symmetry. // *Zeitsch. Phys. B: Cond. Matter.* 1995. Vol. 99. N 1. P. 19 – 23.
30. Yarzhemsky V.G., Reich T., Chernysheva L.V., Streubel P., Szargan R., Lineshape asymmetry parameters in X – ray photoelectron spectra. // *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 1996, Vol. 77. N 1. P. 15 – 24.
31. Yarzhemsky V.G. The Green's function approach to many – body effects in photoelectron and Auger spectra. // Abstracts. 16 International conference X – ray and photoelectron spectra of chemical compounds, Voronezh 1996, p.27.
32. Муравьев Э.Н., Яржемский В.Г. Применение метода индуцированных представлений к построению молекулярных орбиталей координационных соединений. // Сборн. тез. докл. XVIII Чугаевского совещания по химии координационных соединений. М: МАИК НАУКА, 1996, С. 94.

Цитируемая литература

1. Амусья М. Я. Атомный фотоэффект. Л – д.: Наука 1987. 272 с.
2. Мигдал А. Б. Теория конечных Ферми – систем и свойства атомных ядер. М: Наука. 1983. 432 с.
3. Svensson S., Ericson B., Martensson N., Wendin G., Gelius U. J. *Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 1988. Vol. 47. N 4. P. 327 – 384.
4. Becker U. J. *Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 1995. Vol. 75. P. 23 – 34.
5. Sigrist M., Ueda K. *Rev. Mod. Phys.* 1991. Vol. 63, N 2. P. 239 – 311.
6. Judd B.R. *Operator Techniques in Atomic Spectroscopy.* New York: McGraw Hill 1962 . 242 p.
7. Собельман И. И. Введение в теорию атомных спектров. М: Наука, 1977. 320 с.
8. Эварестов Р. А., Смирнов В. П. Методы теории групп в квантовой химии твердого тела. Л – д. : Изд. ЛГУ, 1987. 326 с.
9. Wendin G. *Structure and Bonding.* 1981, Vol. 45, P. 1 – 123.
10. Armen G.B., Larkins F.P. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 1991. Vol. 24. P. 741 – 759.
- 11 Amusia M. Ya., Lee I.S., Kilin V.A. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 1992. Vol. 25, P. 657 – 666.
12. Pahler M., Caldwell C.D., Schaphorst S.J., Krause M.O. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 1993, Vol. 26, P. 1617 – 1625.
13. Амусья М.Я., Хейфец А.С. ЖЭТФ. 1984, Т. 86. Вып. 4. С. 1217 – 1226.
14. Wagner C.D. *Anal. Chem.* 1977, Vol. 49. P. 1282. – 1290.

15. Амусья М.Я., Чернышева Л.В. Автоматизированная система исследования структуры атомов, Л.:Наука, 1983, 180 с.
16. Kelly H.P. Phys.Rev. A, 1975, Vol.11. N 2. P.556–565.
17. Mehlhorn W., Stalherm D., Verbeek H. Z. Naturforsch. A. 1968 , Vol. 23. P. 287–294.
18. Glans P., LaVilla, R.E., Ohno M., Svensson S., Bray G., Wassdahl N., Nordgren J. Phys.Rev. A. 1993. Vol. 47, N 2. P. 1539–1542.
19. Bradley C.J., Cracknell A.P. The mathematical theory of symmetry in solids. Representation theory of point groups and space groups. Oxford: Clarendon Press 1977. 682 с.
20. Tarantelli F., Sgamellotti A., Cederbaum L.S. J. Chem. Phys. 1991. Vol. 94. N 1. P. 523–532.
21. Anderson P.W. Phys. Rev. B. 1984. Vol. 30. N 7. P. 4000–4002.
22. Ковалев О.В. Неприводимые и индуцированные представления и копредставления федоровских групп. М.: Наука. 1986. 368 с.
23. Воловик Г.Е., Горьков Л.П. ЖЭТФ. 1985. Т. 88. Вып. 4. С. 1412–1428.
24. Broholm C., et.al. Phys. Rev. Lett. 1990. Vol. 65., N 11. P. 2062–2065.
25. Tou H., et.al. Phys. Rev. Lett. 1996. Vol. 77. N 7. P.1374–1377.
26. Luke G.M., et.al. Phys. Rev. Lett. 1993. Vol. 71. N 9. P. 1466–1469
27. Choi C.H., Sauls J.A. Phys. Rev. Lett. 1991. Vol.66. N 4. P.484–487.
28. Machida K. Ohmi T. Ozaki M. J. Phys. Soc. Jap. 1995. Vol. 64. N 4. P. 1067–1071.

Подписано в печать 23.04.97.

Тираж 80.

Отпечатано в ИОНХ РАН, 117907, Москва, Ленинский пр.31.