Письма в ЖЭТФ, том 114, вып. 10, с. 661 – 668

Влияние многоэлектронных эффектов на структуру рентгеновских фотоэлектронных спектров Th 5*p*- и 5*s*-электронов ThO_2

В. Г. Яржемский[+1)], *Ю. А. Тетерин*[*×], *К. И. Маслаков*[*], *А. Ю. Тетерин*[×], *К. Е. Иванов*[×]

[+]*Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, 119991 Москва, Россия*

[*]*Химический факультет МГУ им. М. В. Ломоносова, 119234 Москва, Россия*

[×]*Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт", 123182 Москва, Россия*

Поступила в редакцию 2 августа 2021 г.
После переработки 6 октября 2021 г.
Принята к публикации 6 октября 2021 г.

В фотоэлектронном спектре Th $5p$ оксида ThO_2 наблюдается аномальное спин-орбиталное расщепление и интенсивная сателлитная структура, а линия Th $5s$ очень сильно уширена и практически отсутствует. В настоящей работе методами взаимодействия конфигураций и спектральных функций (функций Грина) в базисе атомных хартри-фоковских функций проведены расчеты фотоэлектронных спектров Th $5p$ и Th $5s$ и получено хорошее согласие с экспериментом. На основании полученных результатов сделан вывод, что структура этих спектров определяется взаимодействиями состояний, возникающих при фотоионизации $5p^{-1}$ и $5s^{-1}$ с состояниями, включающими две дырки и один электрон в дискретном или непрерывном спектре: $5d^{-2}5f(\varepsilon f)$ и $5p^{-1}5d^{-1}(\varepsilon f)$.

DOI: 10.31857/S1234567821220079

Введение. В спектрах рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) An $5p$-электронов в соединениях актиноидов вместо спин-дублета наблюдается более сложная структура, а линию An $5s$-электронов из-за возникновения такой структуры трудно наблюдать [1, 2]. Поскольку торий в ThO_2 не содержит неспаренных Th $5f$-электронов, то наблюдаемая сложная структура спектров остовных электронов не связана с мультиплетным расщеплением, что существенно упрощает ее расчет и интерпретацию.

Сложная структура спектров Th $5p$- и $5s$-электронов рассчитывалась методом взаимодействия конфигураций и было показано, что эта структура определяется взаимодействием основных конечных состояний (Th $5p^{-1}$ и Th $5s^{-1}$) с состояниями с двумя вакансиями и одним возбужденным электроном (Th $5d^{-2}5f^{+1}$ и Th $5p^{-1}5d^{-1}5f^{+1}$) [3–6].

Целью настоящей работы является детальный расчет многоэлектронных эффектов, проявляющихся в спектрах РФЭС Th $5p$ и Th $5s$. Для расчета этих спектров использовались многочастичная теория возмущений [7] и метод спектральных функций (функций Грина) [8–10], позволяющие рассчитывать положение и форму линий с учетом взаимодействия конфигураций в конечном состоянии. Полученные результаты согласуются с экспериментом и позволяют понять механизмы возникновения сложной структуры в спектре Th $5p$-электронов и почти полного размытия линии Th $5s$-электронов в ThO_2.

Экспериментальная часть. Кристаллическая пленка ThO_2 с поверхностной ориентацией (001) на подложке Si (100) размером $9 \times 9 \times 2\,мм^3$ была получена методом реактивного магнетронного напыления с использованием установки Omicron в JRC Карлсруэ (Германия). Подложку перед напылением пленки очищали этанолом и нагревали до $\sim 600\,°C$ при pO_2 2×10^{-6} мбар в течение 40–60 мин. Мишень из металлического тория использовалась как источник тория с Ar в качестве распыляющего газа при pAr 5.9×10^{-4} мбар, и O_2 в качестве реактивного газа при pO_2 7×10^{-6} мбар. Подложка Si поддерживалась при температуре близкой к 600 °C. Пленка напылялась в течение 60 мин при условиях, которые должны обеспечить толщину пленки от 140 до 360 нм. Полученный образец был изучен методами РФЭС. Обзорный спектр ThO_2 приведен на рис. 1.

Спектр РФЭС Th $5p$-электронов кристаллической пленки ThO_2 (см. рис. 2) был зарегистрирован на спектрометре Kratos Axis Ultra DLD с монохроматизированным рентгеновским излучением AlK_α (1486.7 эВ). Поверхность образца изучена после ее травления ионами $^{40}Ar^+$. Травление поверхности ионами Ar^+ проводилось при $U = 2$ кВ и $I = 50$ мкА

1)e-mail: vgyar@igic.ras.ru; vgyarzh@mail.ru

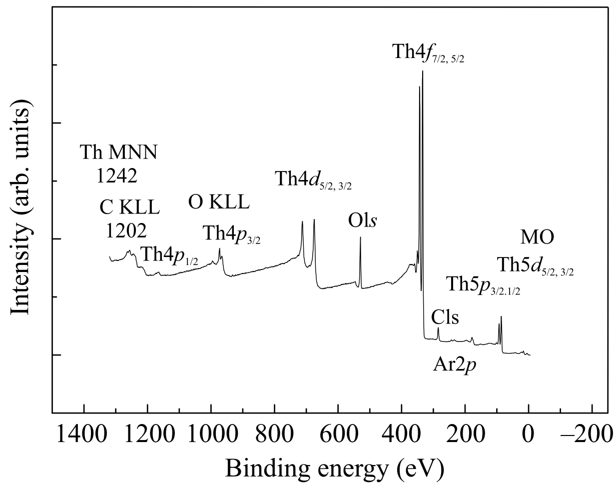

Рис. 1. Обзорный спектр РФЭС кристаллической пленки ThO_2 с поверхностной ориентацией (001) на подложке Si (100)

в течение 50 с. Плотность тока ионов аргона составляет 0.38 мкА/мм^2 при энергии ионов 2 кВ. Угол травления в спектрометре около 45 градусов. Измеренная скорость травления SiO_2 в этих условиях составляет 7.1 нм/мин.

Величины энергий связи электронов E_b (эВ) приведены в шкале, в которой энергия C 1s-электронов насыщенных углеводородов на поверхности образца, принята равной 285.0 эВ. Погрешность при измерении величин энергий связи и ширины линий равна +0.05 эВ, а при измерении относительных интенсивностей – $\pm 5\,\%$.

Метод расчета. Для расчета атомных волновых функций и энергий использовались пакет программ Атом-М [11] и программа метода Дирака–Фока М. Б. Тржасковской [12].

Структура спектра РФЭС Th 5p-электронов атома Th и других близких по заряду ядра атомов, в частности, U определяется спин-орбитальным расщеплением и динамическим эффектом [13]. В случае динамического эффекта в РФЭС Th происходит взаимодействие вакансии в $5p^{-1}$-оболочке – основного конечного состояния с возбужденными конечными состояниями с двумя вакансиями и одним возбужденным электроном $5d^{-2}5f^{+1}$. Структура спектра Th 5s-электронов определяется взаимодействием основного конечного состояния $5s^{-1}$ с возбужденными конечными состояниями с двумя вакансиями и одним возбужденным электроном $5p^{-1}5d^{-1}5f^{+1}$, а также Оже-распадом в состояния непрерывного спектра $5p^{-1}5d^{-1}\varepsilon f(\varepsilon p)$. Аналогичный эффект в соединениях 3d-элементов (взаимодействие $3s^{-1}$ вакансии с состояниями $3p^{-2}3d^{+1}$) приводит с расщеплению и сдвигу 3s-линий в РФЭС [14, 15].

Мультиплетное расщепление термов $5d^{-2}$ рассчитывалось с использованием теоретических кулоновских интегралов и констант спин-орбитального взаимодействия, приведенных в табл. 1. Константе спин-

Таблица 1. Рассчитанные константы спин-орбитального взаимодействия ζ и кулоновские интегралы R^i для атома Th

Величина	эВ	Величина	эВ
ζ_{5p} *	31.9	$(5d5f\|R^1\|5f5d)$	13.6
ζ_{5d}	2.93	$(5d5f\|R^3\|5f5d)$	8.5
ζ_{5f}	0.33	$(5d5f\|R^5\|5f5d)$	6.0
$(5d5d\|R^2\|5d5d)$ $(5d5d\|R^4\|5d5d)$	14.20 9.70	$(5p5d\|R^1\|5d5f)$ $(5p5d\|R^3\|5d5f)$	15.6 9.6
$(5d5f\|R^2\|5d5f)$	11.18	$(5s5d\|R^1\|5p5f)$	16.2
$(5d5f\|R^4\|5d5f)$	7.33	$(5s5p\|R^2\|5d5f)$	11.67

*Рассчитанное спин-орбитальное расщепление Th 5p-оболочки 47.9 эВ.

орбитального взаимодействия 31.9 эВ 5p-электронов соответствует спин-орбитальное расщепление $\Delta E_{\rm sl} = 47.9$ эВ, что существенно меньше экспериментальной разности энергий связи $5p_{1/2}$-электронов и наиболее интенсивного пика структуры $5p_{3/2}$, равной 55.6 эВ. Из таблицы 1 видно, что кулоновский интеграл $(5p5d|R^1|5d5f) = 15.6$ эВ, определяющий взаимодействие между состоянием $5p^{-1}$ и состояниями $5d^{-2}5f^{+1}$, близок по величине интегралу $(5d5d|R^2|5d5d = 14.20$ эВ, определяющему расщепление термов 5d-оболочки и экспериментальной разности энергий связей основной линии $5p_{3/2}$ и сателлитов (около 20 эВ, см. рис. 2). Такое соотношение между положениями уровней и величинами взаимодействий между ними не соответствует критерию применимости теории возмущений и для нахождения положений линий решалась секулярная матрица. Поскольку для 5d-оболочки кулоновские интегралы ($R^2 = 14.20$ эВ и $R^4 = 9.70$ эВ [11]) существенно превышают константу спин-орбитального взаимодействия ($\zeta_{5d} = 2.93$ эВ [12]) (см. табл. 1), для этой оболочки применимо приближение L-S связи.

Мультиплетное расщепление состояний $5d^{-2}$ рассчитывались в два этапа. Сначала была рассчитана релятивистская средняя энергия конфигурации $5d^{-2}$, а затем расщепление состояний рассчитывалось в приближении L-S-связи.

Величина кулоновского взаимодействия между конфигурациями $5p^{-1}$ и $5d^{-2}5f^{+1}$, а также энергия кулоновского взаимодействия внутри каждой из конфигураций имеет вид произведения угловых частей и радиальных интегралов:

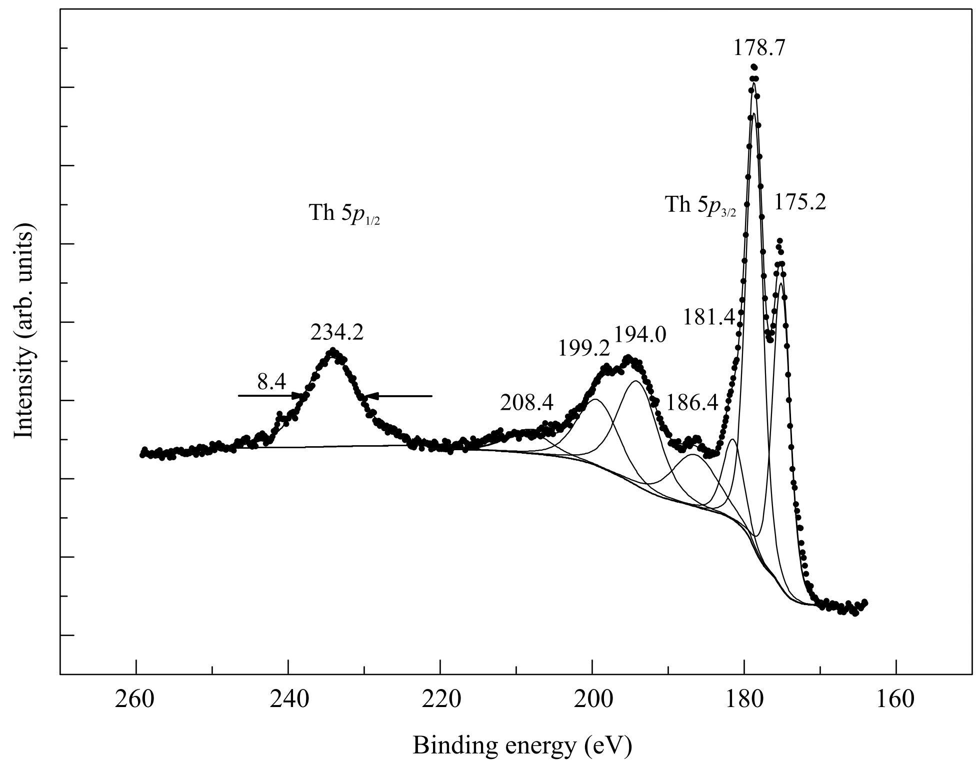

Рис. 2. Экспериментальный спектр РФЭС Th $5p$-электронов кристаллической пленки ThO_2 с поверхностной ориентацией (001) на подложке Si (100). Линии Ar $2p_{1/2,3/2}$-электронов адсорбированного на поверхности аргона при энергии связи 245.5 и 243.3 эВ слабо перекрываются с основным спектром и были вычтены при обработке

$$V_{\gamma,\delta}(\nu_1\nu_2\nu_3\nu_4) = \sum_{\lambda,\mu} \alpha^{\lambda}_{\gamma,\delta}(\nu_1\nu_2|R^{\lambda}|\nu_3\nu_4) - \\ - \beta^{\mu}_{\gamma,\delta}(\nu_1\nu_3|R^{\mu}|\nu_2\nu_4), \qquad (1)$$

где ν_i – набор одноэлектронных квантовых чисел, λ и μ – мультипольности кулоновских и обменных интегралов, а коэффициенты при прямом и обменном членах $\alpha^{\lambda}_{\gamma,\beta}$ и $\beta^{\mu}_{\gamma,\beta}$ зависят от схемы связи γ и δ во взаимодействующих состояниях. Кулоновские интегралы рассчитывались с использованием атомных волновых функций $P_\nu(r)$, полученных методом Хартри–Фока [11] по стандартной формуле:

$$(\nu_1\nu_3|R^{\lambda}|\nu_2\nu_4) = \\ = \int_0^{\infty} P_{\nu_1}(r)P_{\nu_2}(r)dr \int_0^{\infty} \frac{r^{\lambda}_{<}}{r^{\lambda+1}_{>}} P_{\nu_3}(r')P_{\nu_4}(r)dr'. \qquad (2)$$

Для расчета угловых частей, определяющих энергии термов использовались методы теории углового момента [16, 17] и табулированные коэффициенты [18, 19]. При взаимодействии между конфигурациями $5p^{-1}$ и $5d^{-2}5f$ состояния ν_2 и ν_3 совпадают, обменный член отсутствует, а λ может принимать значения 1 и 3, по которым производилось суммирование. В случае промежуточной связи это взаимодействие может быть представлено диаграммой угловых моментов, приведенной на рис. 3, где каждой линии соответствует значение углового момента, трем линиям, сходящимся в вершине, соответствует $3j$-символ, по магнитным квантовым числам производится суммирование, а утолщенная линия обозначает умножение на $(2j+1)^{1/2}$ [16]. Используя методы приведения диаграмм угловых моментов [16], получаем:

$$\alpha^{\lambda}(L,S,J) = \\ = \sqrt{(1+\delta(l_2,l_3))} \begin{pmatrix} l_1 & \lambda & l_2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_3 & \lambda & l_4 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \times \\ \times [l_1l_2l_3l_4]^{1/2}[LSJj_4]^{1/2} \begin{Bmatrix} l_1 & L & l_4 \\ l_3 & \lambda & l_2 \end{Bmatrix} \times \\ \times \begin{Bmatrix} j_1 & \kappa & l_4 \\ 1/2 & j_4 & J \end{Bmatrix} [j_1]^{-1/2} \times \\ \times \sum_{\kappa=L-1/2}^{L+1/2} (-1)^{2\kappa+L+3J+l_1+l_4+j_1+j_4+1} \times \\ \times \begin{Bmatrix} l_4 & j_1 & \kappa \\ 1/2 & L & l_1 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} J & 1/2 & \kappa \\ 1/2 & L & S \end{Bmatrix} \delta(j_1, J_t), \qquad (3)$$

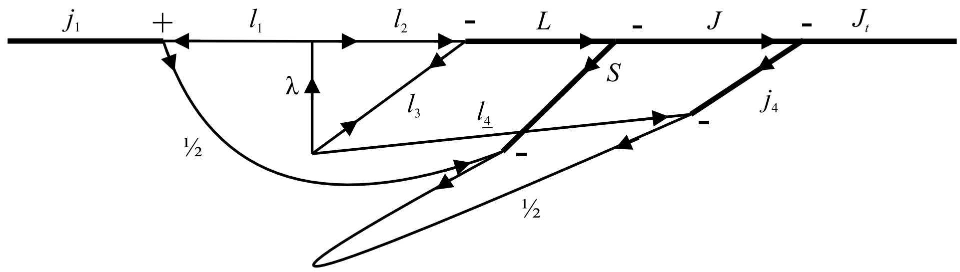

Рис. 3. Диаграмма угловых моментов для расчета коэффициентов кулоновского взаимодействия α^λ начальной вакансии j_1^{-1} с состояниями с двумя вакансиями и одним возбужденным электроном $((l_2^{-1}l_3^{-1}(LS)J)j_4)j_1$ (формула (3). Три линии, сходящиеся в одной токе обозначают $3j$-символ, утолщенная линия с индексом j обозначает множитель $(2j+1)^{1/2}$. Остальные обозначения и метод расчета таких диаграмм приведены в работе [16]

где L, S и J соответствуют терму $^{2S+1}L_J$ конфигурации $5d^8(5d^{-2})$, а суммирование идет по всем полуцелым κ в указанном интервале. Большие круглые и фигурные скобки обозначают $3j$- и $6j$-символы соответственно [18], а квадратные скобки $[ab]$ обозначают величину $(2a+1)(2b+1)$. Формула (3) является обобщением нерелятивистской формулы для Оже-спектров [20] на случай промежуточной связи. Первый из $6j$-символов в формуле (3) присутствует также и в нерелятивистской формуле [20], и из правил треугольника для $6j$-символов [18] следует, что взаимодействие исходной вакансии возможно только с тремя термами ^1D_J, ^3F_J и ^1G_J оболочки $5d^8(5d^{-2})$. В случае спектра $5s$-электронов использовалась схема j-j связи и угловые части рассчитывались по стандартным формулам [21].

Спин-орбитальное взаимодействие в незаполненной оболочке дается формулой [18]:

$$\langle l^N LSJ|H_{SO}|l^N L'S'J\rangle =$$
$$= \zeta(-1)^{L'+S+J}[2(2l+1)l(l+1)] \left\{ \begin{array}{cc} L & SJ \\ S' & L'1 \end{array} \right\} \times$$
$$\times \langle l^N LSJ|V^{11}|l^N LSL\rangle, \qquad (4)$$

где V^{11} двойной тензорный оператор [17, 18]. Спин-орбитальное взаимодействие определяет расщепление термов по J и взаимодействие между ними.

Спектр Th $5p_{3/2}$-электронов рассчитывался на основе решения секулярной матрицы. Собственные значения секулярной матрицы соответствуют положениям линий в спектре, а интенсивности линий равны квадратам элементов собственного вектора, соответствующего энергии основной линии. В случае ионизации подоболочки $5p_{1/2}$ уровни возбужденной конфигурации $5d^{-2}(^{2S+1}L)5f^{+1}$ далеки по энергии от основного состояния, в то время как возможен Оже-распад в состояния непрерывного спектра $5d^{-2}(^{2S+1}L)\varepsilon p, \varepsilon f$, приводящий к асимметричному уширению линии Th $5p_{1/2}$. Для расчета спектра $5p_{1/2}$-электронов применялся метод спектральных функций, согласно которому полный спектр с учетом возбуждения сателлитов и распада в состояния непрерывного спектра дается спектральной функцией исходной вакансии k [7–9]:

$$A_k(E) = \frac{1}{\pi}\frac{\operatorname{Im}\Sigma_k(E)}{(E-\varepsilon_k-\operatorname{Re}\Sigma_k(E))^2+\operatorname{Im}\Sigma_k(E)^2}, \quad (5)$$

где E – энергетический параметр $\Sigma_k(E)$ – собственно-энергетическая часть функции Грина вакансии k, действительная и мнимая части которой во втором порядке теории возмущений имеют вид:

$$\operatorname{Re}\Sigma_k^{(2)}(E) = \sum_{\Omega,q}\left(\int \frac{\langle kj|V|iq\rangle_\Omega^2 d\varepsilon_q}{E-(\varepsilon_i+\varepsilon_j)_\Omega+\varepsilon_q}\right), \quad (6)$$

$$\operatorname{Im}\Sigma_k^{(2)} = \pi\sum_{\Omega,q}\langle kj|V|iq\rangle_\Omega^2 \delta(E-(\varepsilon_i+\varepsilon_j)_\Omega+\varepsilon_q), \quad (7)$$

где $\langle kj|V|iq\rangle$ обозначает кулоновский матричный элемент с учетом обменного члена и угловых частей (1), индекс Ω соответствует терму двухдырочного состояния. Такой подход позволяет одновременно учесть как энергетический сдвиг, возникающий из-за взаимодействия с возбужденными состояниями, так и уширение вследствие распада в непрерывный спектр. В случае спектра $5p$-электронов $k=5p$, $i=j=5d$, а Ω включает L, S и J, соответствующие формуле (3) и рис. 3. Метод спектральных функций применялся также и для расчета спектра Th $5s$-электронов. В случае спектра $5s$-электронов $k=5s$, $i=5p$ и $j=5d$ и сумма по Ω включает полные моменты $5p$- и $5d$-электронов и полный момент J двух вакансий, а q в формуле (7) соответствует непрерывному спектру εp и εf.

Обсуждение результатов. Экспериментальный РФЭС спектр Th $5p$-электронов ThO_2 вместо ожидаемого дублета, связанного со спин-орбитальным расщеплением имеет более сложную структуру (см. рис. 2). С низкоэнергетической области спектра Th $5p_{3/2}$-электронов наблюдается линия с двумя максимумами, а при энергиях связи 194–199 эВ наблюдается широкая полоса сателлитов, связанная с возбужденными состояниями $5d^{-2}5f$. С высокоэнергетической стороны спектра наблюдается уширенная линия Th $5p_{1/2}$-электронов. Отношение интенсивностей спектров области Th $5p_{3/2}$- и области Th $5p_{1/2}$-электронов равно 5 : 1 вместо ожидаемого значения, равного $I(5p_{3/2}) : I(5p_{1/2}) = 2 : 1$. Таким образом, вместо спин-дублета формируется сложная структура, связанная с многоэлектронными эффектами и мультиплетным расщеплением. Поскольку в основном состоянии Th отсутствуют $5f$-электроны, расщепление низкоэнергетической линии вблизи 178 эВ нельзя связать с взаимодействием с частично заполненной $5f$ оболочкой.

В таблице 2 приведены теоретические энергии связи, рассчитанные как разности полных энергий атома с вакансией и нейтрального атома, а также экспериментальные энергии ионизации этих оболочек в соединении ThO_2. Как видно из этой таблицы, экспериментальная энергия связи меньше теоретической на 9–10 эВ для всех оболочек, кроме Th $5p_{3/2}$, для двух компонент которой сдвиг составляет 18.3 и 21.8 эВ. Из таблицы 2 также видно, что теоретическое спин-орбитальное расщепление находится в хорошем согласии с экспериментом для оболочек $4f$ и $5d$. В то же время для оболочки $5p$ экспериментальные разности энергии связи лини $5p_{1/2}$ и двух наиболее интенсивных пиков структуры $5p_{3/2}$, равные 55.5 и 59.0 эВ (см. рис. 2), существенно превышают теоретическое спин-орбитальное расщепление 47.9 эВ (см. табл. 1). Для сравнения рассчитанных энергий, полученных в атомном приближении, с экспериментальными значениями в соединениях обычно используют разность экспериментальной и теоретических энергий связи, общую для всех внутренних оболочек [3–6]. Этот сдвиг связан с эффективным зарядом атома и работой входа электрона из образца и примерно одинаков для всех внутренних оболочек [3–6]. В настоящей работе использовался сдвиг энергий связи −9.6 эВ, полученный для линии Th $5d_{5/2}$ (см. табл. 2). Рассчитанный спектр Th $5p$-электронов состоит из трех групп линий (рис. 4), которые можно сопоставить линиям $5p_{1/2}$, $5p_{3/2}$ и сателлитам, т.е. состояниям типа $5d^{-2}5f$. Многоэлектронные эффекты приводят к уменьшению энергии связи $5p_{3/2}$-электронов, в результате чего спин-орбитальное расщепление достигает 62 эВ, что соответствует эксперименту и существенно превышает теоретическое спин-орбитальное расщепление 47.9 эВ. Спектроскопический фактор линии $5p_{1/2}$, оцененный как интеграл спектральной функции (5) в интервале 10 эВ (что соответствует интервалу в котором экспериментально определялась интенсивность линии) за вычетом фона составил 0.69. Таким образом теоретические отношение интенсивностей $I(5p_{3/2}) : I(5p_{1/2}) = 2.9$ находится в лучшем согласии с экспериментом, чем статистическое значение 2.

Таблица 2. Теоретические энергии ионизации некоторых электронных оболочек атома Th, рассчитанные как разности полных энергий, соответствующие экспериментальные энергии связи ThO_2, а также разности этих величин ΔE_b в (эВ)

	Теория	Эксперимент	ΔE_b
$4f_{5/2}$	352.81	343.7	−8.9
$4f_{7/2}$	343.29	334.4	−8.9
$5p_{1/2}$	244.9	234.2	−10.7
$5p_{3/2}$	197.0	178.7*, 175.2	−18.3*, −21.8
$5d_{5/2}$	95.7	86.4	−9.3
$5d_{3/2}$	102.9	93.3	−9.6

*Наиболее интенсивный пик.

В работе [22] предполагалось, что линия Th $5s$ в РФЭС ThO_2, должна наблюдаться при $290.2 \pm \pm 0.8$ эВ, т.е. в той же области, где также наблюдается спектр C $1s$-электронов, адсорбированных углеводородов (~ 285 эВ) и CO_3^{2-}-группы (~ 290 эВ). Используя различные методы очистки поверхности (механическая очистка окисленной поверхности металлической пластины Th и травление ионами Ar^+, а также травление ионами Ar^+ порошка и кристаллической пленки ThO_2, нам не удалось наблюдать спектр Th $5s$-электронов. Поскольку соотношение энергий связи равно $E_b(\mathrm{Th}\,5s) \approx E_b(\mathrm{Th}\,5p) + E_b(\mathrm{Th}\,5d)$, то можно предположить, что в спектре в значительной степени может проявляться динамический эффект. Так, в результате фотоэмиссии Th $5s$-электрона возникает основное конечное состояние с одной вакансией Th $5s^1$, которое взаимодействует с возбужденным состоянием с двумя вакансиями и одним дополнительным $5f$-электроном: Th $5p^{-1}5d^{-1}5f^{+1}$. В результате взаимодействия этих двух конечных состояний в спектре РФЭС Th$5s$ возникает сложная структура, приводящая к уширению линии спектра. Из таблицы 3, где приведены энергии связи таких состояний, видно что состояния $5p^{-1}_{3/2}5d^{-1}_{5/2}5f_{5/2}$ и $5p^{-1}_{3/2}5d^{-1}_{5/2}5f_{5/2}$ имеют энергию связи, меньшую, чем исходная ва-

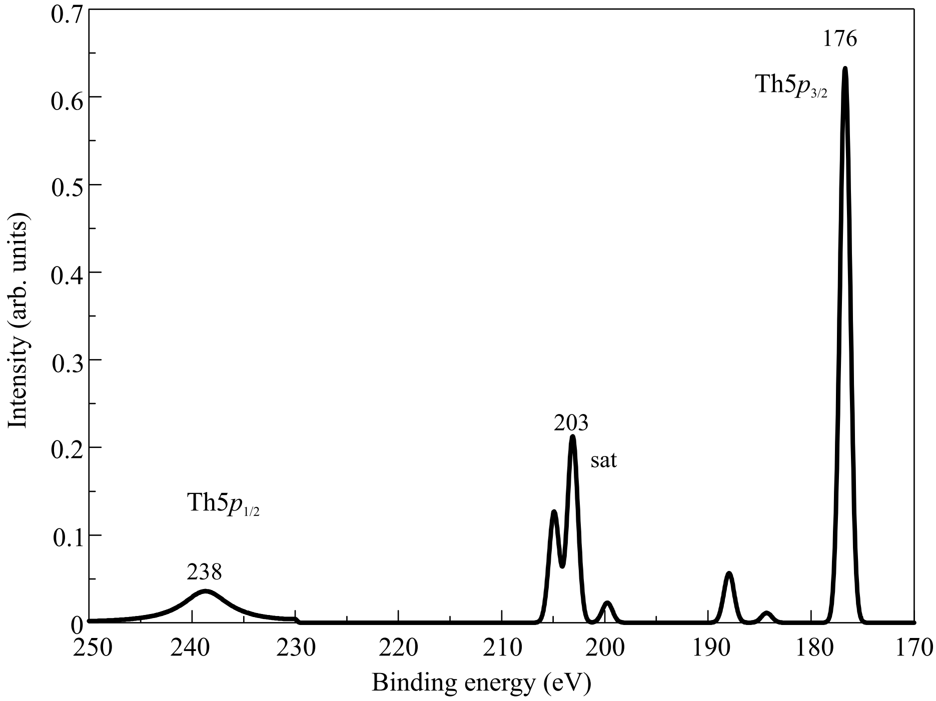

Рис. 4. Рассчитанный спектр РФЭС Th 5p-электронов, который сдвинут в сторону меньших энергий связи на 9.6 эВ для сравнения с экспериментальным спектром

Таблица 3. Теоретические энергии связи возбужденных конечных состояний с двумя вакансиями ΔE_1 и с двумя вакансиями и одним электроном ΔE_2 относительно теоретической энергии основного конечного состояния $5s^{-1}$ (307.65 эВ)

Конечное состояние	ΔE_1 (эВ)	Конечное состояние	ΔE_2 (эВ)
$5p_{1/2}^{-1}5d_{3/2}^{-1}$	+55.88	$5p_{1/2}^{-1}5d_{3/2}^{-1}5f_{5/2}$	+34.51
$5p_{3/2}^{-1}5d_{3/2}^{-1}$	+10.31	$5p_{3/2}^{-1}5d_{3/2}^{-1}5f_{5/2}$	−11.18
$5p_{3/2}^{-1}5d_{5/2}^{-1}$	+1.67	$5p_{3/2}^{-1}5d_{5/2}^{-1}f_{5/2}$	−22.75
		$5p_{3/2}^{-1}5d_{5/2}^{-1}5f_{7/2}$	−18.59

кансии $5s^{-1}$ на величину порядка атомной единицы. Поэтому взаимодействие конфигураций должно приводить к увеличению энергии связи исходной вакансии $5s^{-1}$. Следует отметить, что матричные элементы взаимодействия основного конечного состояния $5s^{-1}$ с возбужденными конечными состояниями $5p^{-1}5d^{-1}5f^{+1+1}$ велики вследствие совпадения главных квантовых чисел так же, как и в случае спектра 5p-электронов (см. табл. 1). Из-за сильного спин-орбитального взаимодействия в 5p- и 5d-оболочках – энергии конечных состояний для различных значений полного момента j дырок существенно различаются (см. табл. 3) и по-разному влияют на положение и форму линии 5s-электронов. Как видно из табл. 3, энергия состояния $5s^{-1}$, рассчитанная с учетом только монопольной релаксации, меньше энергий состояний $5p^{-1}5d^{-1}\varepsilon f^{+1}$.

Однако, поскольку все дискретные состояния типа $5p_{3/2}^{-1}5d_j^{-1}5f_{j'}^{+1}$ лежат ниже состояний $5s^{-1}$, сильное взаимодействие конфигураций приводит к сдвигу состояний $5s^{-1}$ в сторону больших энергий связи, где возможен распад в состояния непрерывного спектра $5p_{3/2}^{-1}5d_j^{-1}\varepsilon f_{j'}^{+1}$. Вследствие малой кинетической энергии εf-электронов матричные элементы Оже-распада велики, что приводит к сильному уширению линии 5s-электронов. Оба эти эффекта – сдвиг по энергии и Оже-распад учитываются в методе спектральных функций во втором порядке теории возмущений (формулы (5)–(7)).

На рисунке 5 приведены результаты расчета Th 5s-спектра методом спектральных функций (сплошная линия). Полученный спектр уширен гауссианом с полушириной равной экспериментальному уширению. Для сравнения также показан гауссиан единичной площади с полушириной, равной экспериментальному уширению (пунктирная линия). Энергия связи электронов этой линии равна теоретической энергии связи, рассчитанной по разности полных энергий с учетом общего сдвига −9.6 эВ (см. табл. 2). Из этого рисунка видно, что динамический эффект приводят к сдвигу спектральной плотности 5s-электронов в сторону больших энергий связи

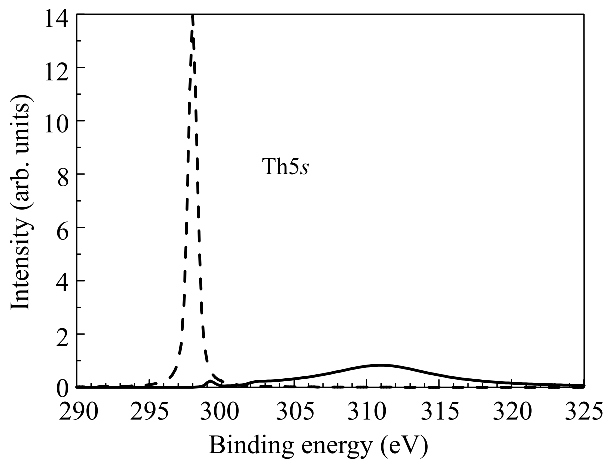

Рис. 5. Теоретические спектры РФЭС Th $5s$-электронов. Сплошная линия – спектр, рассчитанный с учетом многоэлектронных корреляций (см. текст). Пунктир – спектр без учета многоэлектронных корреляций. В обоих случаях спектры сдвинуты на 9.6 эВ в сторону меньших энергий связи и уширены гауссианом

($\sim$310 эВ)и очень сильному асимметричному уширению, поэтому линия в спектре практически не наблюдается.

Выводы. Проведенные в настоящей работе расчеты методами спектральных функций и взаимодействия конфигураций в базисе атомных функций Хартри–Фока позволили рассчитать сложную структуру фотоэлектронных спектров Th $5s$ и Th $5p$, которая определяется многоэлектронными эффектами в конечном состоянии. Почти полное исчезновение линии Th $5s$ и ее сдвиг в сторону больших энергий связи определяется взаимодействием состояния $5s^{-1}$ с состояниями $5p^{-1}5d^{-1}f$ и Оже-распадом в непрерывный спектр $5p^{-1}5d^{-1}\varepsilon f$. Существенное отличие спин-орбитального расщепления в спектре Th $5p$ от величины, полученной методом Дирака–Фока, связано с взаимодействием между конечным состоянием $5p^{-1}_{3/2}$ и близкими по энергии состояниями $5d^{-2}5f$. Это взаимодействие приводит также к появлению широкой структуры между линиями $5p_{1/2}$ и $5p_{3/2}$. Линия $5p_{1/2}$ сильно уширена Оже-распадом в состояния непрерывного спектра $5d^{-2}\varepsilon f$, что приводит также к уменьшение на 30 % интенсивности этой линии в экспериментальном диапазоне $\pm$ 5 эВ. Полученные результаты являются следствием сильного взаимодействия между электронами оболочек $5s$, $5p$ и $5d$ в конечном состоянии, т.е. после фотоиозации. Интересно отметить, что теоретические расчеты показали, что для этих же оболочек в атоме Rn нарушаются правила сумм для фотоионизации и был сделан вывод о сильных межоболочечных корреляциях [23].

Работа выполнена с использованием оборудования, приобретенного за счет средств Программы развития Московского государственного университета.

Выражаем благодарность Томасу Гудеру (Thomas Gouder), Рэйчел Элоирди (Rachel Eloirdi), Алисе Зайберт (Alice Seibert) из Европейской комиссии, Объединенного исследовательского центра, Директората ядерной безопасности за изготовление образца тонкой пленки ThO_2. Яну Фарнану (Ian Farnan), Джулио Лампронти (Giulio Lampronti) и Алексею Попель (Aleksej Popel) с факультета наук о Земле Кембриджского университета за предоставление и характеризацию образца методами сканирующей электронной микроскопии, рентгенофазового анализа и дифракции обратно рассеянных электронов.

1. Yu. A. Teterin and A. Yu. Teterin, Russ. Chem. Rev. **73**, 3541 (2004).
2. K. I. Maslakov, Yu. A. Teterin, S. Stefanovsky, S. N. Kalmykov, A. Yu. Teterin, and K. E. Ivanov, J. Alloys Compd. **712**, 36 (2017).
3. M. Boring and R. D. Cowan, Phys. Rev. B **23**, 445 (1981).
4. G. M. Bancroft, T. K. Sham, and S. Larsson, Chem. Phys. Lett. **46**, 557 (1977).
5. T. K. Sham and G. Wendin, Phys. Rev. Lett. **44**, 817 (1980).
6. M. Ohno, Phys. Rev. B **35**, 5453 (1987).
7. M. Ya. Amusia, L. V. Chernysheva, and V. G. Yarzhemsky, *Handbook of Theoretical Atomic Physics*, Data for Photon Absorption, Electron Scattering, and Vacancies Decay, Springer, Berlin, Heidelberg (2012).
8. V. G. Yarzhemsky, G. B. Armen, and F. P. Larkins, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **26**, 2785 (1993).
9. V. G. Yarzhemsky, M. Ya. Amusia, P. Bolognesi, and L. Avaldi, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **43**, 185204 (2010).
10. V. G. Yarzhemsky and M. Ya. Amusia, Phys. Rev. A **93**, 063406 (2016).
11. М. Я. Амусья, С. К. Семенов, Л. В. Чернышева, *АТОМ-М алгоритмы и программы исследований атомных и молекулярных процессов*, Наука, СПб. (2016).
12. M. B. Trzhaskovskaya and V. G. Yarzhemsky, At. Data Nucl. Data Tables **119**, 99 (2018).
13. G. Wendin, Structure and Bonding. **45**, 1 (1981).
14. Ю. А. Тетерин, А. В. Соболев, И. А. Пресняков, К. И. Маслаков, А. Ю. Тетерин, И. В. Морозов, И. О. Чернявский, К. Е. Иванов, А. В. Шевельков, ЖЭТФ **151**(2), 293 (2017).

15. В. Г. Яржемский, Ю. А. Тетерин, И. А. Пресняков, К. И. Маслаков, А. Ю. Тетерин, К. Е. Иванов, Письма в ЖЭТФ **111**(8), 487 (2020).
16. I. Lindgren and J. Morrison, *Atomic many-body theory*, Springer, Berlin (1982).
17. B. R. Judd, *Operator Techniques in Atomic spectroscopy*, Princeton University Press, Princeton, USA (1998).
18. И. И. Собельман, *Введение в теорию атомных спектров*, Наука, М. (1963).
19. C. W. Nelson and G. F. Koster, *Spectroscopic coefficients for p^n, d^n, and f^n configurations*, MIT, Cambridge, MA (1964).
20. D. L. Walters and C. P. Bhalla, Phys. Rev. A **3**, 1919 (1971).
21. M. H. Chen, F. P. Larkis, and B. Crasemann, At. Data Nucl. Data Tables **45**, 1 (1990).
22. J. C. Fuggle, A. F. Burr, L. M. Watson, D. F. Fabian, and W. Lang, J. Phys. F: Metal Phys. **4**, 335 (1974).
23. М. Я. Амусья, Л. В. Чернышева, Письма в ЖЭТФ **108**(7), 466 (2018).