

(1-59)

FOTOIONIZACION Y PRODUCCION DE LINEAS SATELITES POR SHAKE-OFF  
Y SHAKE-UP EN EL ESPECTRO DE FOTOELECTRON EXTRAIDOS DE ATOMOS  
POR RAYOS X.

TEMA QUE PRESENTA ALEJANDRO MORALES MORI PARA CUMPLIR CON UNO  
DE LOS REQUISITOS PARA OPTAR POR EL GRADO DE MAESTRO EN CIEN-  
CIAS.

ASESOR:

DR. FEDERICO GARCIA SANTIBAÑEZ S.

DICIEMBRE DE 1977.



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

# I N D I C E

- I. FUNCIONES DE ONDA
  - I-1 Generalidades
  - I-2 Método Hartree-Fock
  
- II. SECCION TRANSVERSAL PARA FOTOIONIZACION Y PROBABILIDAD DE SHAKE-OFF Y SHAKE-UP
  - II-1 Teoría de las perturbaciones dependientes del tiempo.
  - II-2 Interacción de la radiación electromagnética con electrones atómicos.
  - II-3 Shake-off y Shake-up.
  
- III. CRITICA Y PERSPECTIVAS DE DESARROLLO

## I. FUNCIONES DE ONDA.

### I-1. Generalidades.

Es bien sabido que el principio de correspondencia, afirma que entre la física clásica y la cuántica existe un ne  
xo. Esta relación es de carácter estadístico.

Según el estado actual del conocimiento, el mundo macroscópico resulta ser un promedio del comportamiento de los objetos microscópicos, teniéndose como parámetro de peque  
ñez a la constante de Planck  $h$ .

La validez de la física cuántica reside justamente en este hecho: toda afirmación cuántica contradictoria a una observación macroscópica (clásica), no es mas que una deficiencia en la magnitud o número de objetos promediados, en re  
lación a la constante  $h$ .

La afirmación anterior es sólo parcialmente cierta, pues considerando que vivimos en el mundo macroscópico, jamás tendríamos oportunidad de observar efectos cuánticos. (En al  
guna forma semejante a que no podemos violar la segunda ley de la termodinamia).

En realidad sabemos actualmente que la física clási  
ca describe correctamente algunos fenómenos, pero que es inca  
paz de describir otros. Por ejemplo, la famosa catástrofe ul  
travioleta, impedida por la afirmación de la existencia de un cuanto de energía electromagnética; que por otra parte, nos lleva a explicar satisfactoriamente el fenómeno del efecto fo  
toeléctrico. Esto significa que la física cuántica no sólo

comprende o abarca a la clásica, sino que explica nuevos fenómenos.

### I-2 Método Hartree-Fock.

Una de las características típicas de la mecánica cuántica es la obtención de valores discretos para la energía en sistemas acotados.

La ecuación de Schroedinger:

$$\hat{H}\psi = i \frac{\partial \psi}{\partial t}$$

(En donde  $\hat{H}$  es el operador Hamiltoniano y  $\psi$  la función de onda), junto con condiciones de continuidad, unicidad y finitud para la función  $\psi$ , conducen a soluciones de carácter discreto.

Los eigenvalores de un operador  $\hat{O}$  para uno de estos valores

discretos  $\psi_n$  tienen por promedio:  $\langle O \rangle = \langle \psi_n | \hat{O} | \psi_n \rangle$

si  $\langle \psi_n | \psi_n \rangle = 1$ . En particular para  $\hat{H} : \langle \psi_n | \hat{H} | \psi_n \rangle = E_n$

en donde  $E_n$  es la energía correspondiente a la eigenfunción  $\psi_n$ .

El Hamiltoniano para el caso de un átomo con núcleo de carga  $Z$  y  $N$  electrones es:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left[ -\frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{r_i} \right] + \sum_{l=1}^N \sum_{j>l}^N \frac{e^2}{r_{lj}}$$

El primer término de esta expresión contiene al análogo cuántico de la energía cinética y a la energía potencial de los electrones con respecto al campo del núcleo. El segundo término representa la energía potencial asociada a la interacción entre los electrones.

La ecuación de Schroedinger para el caso de un átomo hidrogenoide, ( $N=1$ ) se puede resolver exactamente.

En términos generales, la forma de resolver la ecuación ( $N=1$ ), consiste en hacer una separación de variables para  $\psi$ , o sea:  $\psi = R(r) Y(\theta, \varphi) T(t)$  (coordenadas esféricas y en tiempo).

Como ocurre para todos los Hamiltonianos independientes del tiempo:  $T(t) = e^{-iEt/\hbar}$

Las partes radial y angular resultan ser:

$$R(r) Y(\theta, \varphi) = \psi_{n\ell m} = D_{n\ell} \left( \frac{2Zr}{na_0} \right)^\ell \left[ L_{n-\ell}^{2\ell+1} \left( \frac{2Zr}{na_0} \right) e^{-\frac{Zr}{na_0}} Y_\ell^m(\theta, \varphi) \right]$$

en donde  $D_{n\ell} = \left( \frac{2Zn}{a_0} \right)^{3/2} \left[ \frac{(n-\ell-1)!}{2n[(n+\ell)!]} \right]^{1/2}$  ;

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2} \quad (\text{Radio de Bohr}) ;$$

$L_{n+\ell}^{2\ell+1}$  y  $Y_\ell^m$  son respectivamente los polinomios asociados de Laguerre y los armónicos esféricos.

Los valores de  $n$  pueden ser  $n=1, 2, 3, \dots$  los de  $\ell=0, 1, \dots, n-1$  y los de  $m=-\ell, -\ell+1, \dots, \ell-1, \ell$ .

El eigenvalor para esa eigenfunción es:  $E_n = \frac{-Z^2 e^2}{2a_0 n^2}$  con una degeneración igual a  $n^2$ .

Es importante hacer notar que los armónicos esféricos  $Y_\ell^m$  son eigenfunciones de los operadores del cuadrado del momento angular y de la componente en el eje  $z$  del momento an

gular:

$$L^2 Y_\ell^m = \hbar^2 \ell(\ell+1) Y_\ell^m ,$$

$$L_z Y_\ell^m = \hbar m Y_\ell^m$$

puesto que  $L^2$  y  $L_z$  conmutan con el Hamiltoniano los eigenvalores respectivos son constantes de movimiento.

Para el caso de  $N \geq 2$  ya no puede obtenerse una solución cerrada. Sin embargo, existe un procedimiento para obtener la función de onda de un átomo multieletrónico que permite aproximarse a la solución exacta. Este método que se describirá a continuación en forma muy somera, se conoce como Hartree-Fock (HF).

La primera suposición consiste en afirmar que la función de onda del átomo puede expresarse como un producto de Hartree:  $\psi(1,2,\dots,N) = \phi_1(1) \phi_2(2) \dots \phi_N(N)$  cada una de las  $\phi_i(i)$  representa la función de onda del  $i$ -ésimo electrón. Esta función de onda es independiente del movimiento instantáneo de los otros electrones y se asume que cada electrón ve un campo central.

Cada uno de las  $\phi$  resultará entonces una función hidrogenoide multiplicada por una función spin según sea el caso

$$m_s = +1/2 \quad \text{ó} \quad m_s = -1/2$$

El producto de Hartree no contiene la antisimetría requerida para partículas de spin  $1/2$ .

Por las propiedades de los determinantes es claro que el determinante de Slater:

$$\psi_0(N) = \frac{1}{(N!)^{1/2}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_2(1) & \dots & \phi_N(1) \\ \phi_1(2) & \phi_2(2) & \dots & \phi_N(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(N) & \phi_2(N) & \dots & \phi_N(N) \end{vmatrix}$$

sí tiene la propiedad de antisimetricidad, pues el intercambio de un electrón  $i$  por un  $j$ , corresponde a intercambiar un renglón por otro y esto cambia el signo del determinante. Por otra parte, si una de las  $\phi$  es igual a otra, el determinante se cancela, siendo esto una expresión del principio de exclusión de Pauli.

Una vez aclarada la función del determinante de Slater continuamos con la descripción del método HF. Para iniciar la aproximación se proponen las funciones  $\phi_i(i)$  y después se recalculan cada una de ellas tomando en cuenta el efecto de las otras. Este procedimiento se continúa hasta que el cambio entre un cálculo y el siguiente difiere en la aproximación deseada. Esto es justamente lo que en métodos numéricos se conoce como el método iterativo. (En el lenguaje de la mecánica cuántica se le denomina método autoconsistente).

El siguiente paso es exigir la ortonormalidad de las funciones obtenidas:  $\int \phi_i^* \phi_j d\tau = \delta_{ij}$  y minimizar la expresión:



$$E = \frac{\int \psi_0^*(N) \hat{H} \psi_0 d\tau}{\int \psi_0^* \psi_0 d\tau}$$

6

Como se sabe, la forma de obtener un mínimo con una condición  $\left( \int \phi_i^* \phi_j d\tau = \delta_{ij} \right)$ , se logra con el uso de los multiplicadores de Langrange.

La aplicación de esta técnica variacional nos conduce a la ecuación de Hartree-Fock:

$$\begin{aligned} & \left[ -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{z}{r_1} \right] \phi_i(1) + \sum_{j \neq i} \left[ \int \phi_j^*(2) \frac{1}{r_{1,2}} \phi_j(2) d\tau_2 \right] \phi_i(1) \\ & - \sum_{j \neq i} \delta(m_{s_i}, m_{s_j}) \left[ \int \phi_j^*(2) \frac{1}{r_{1,2}} \phi_i(2) d\tau_2 \right] \phi_j(1) \\ & = \sum_j \epsilon_{ij} \phi_j(1) \end{aligned}$$

en donde  $\epsilon_{ij}$  son los multiplicadores de Lagrange. ( $e, \hbar$  y  $m$  no aparecen en la ecuación debido a un cambio de unidades).

Diagonalizando la matriz de los coeficientes  $\epsilon_{ij}$  y multiplicando el último término del miembro izquierdo de la ecuación HF por  $\frac{\phi_i^*(1) \phi_i(1)}{\phi_i^*(1) \phi_i(1)}$  obtenemos la ecuación:

$$\begin{aligned}
& \left[ -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{z_0}{r_1} \right] \phi_i(1) + \\
& \sum_{j \neq i} \left[ \int \phi_j^*(2) \frac{1}{r_{i,2}} \phi_j(2) d\tau_2 \right] \phi_i(1) \\
& - \frac{\left[ \sum_{j \neq i} \int \phi_i^*(1) \phi_j^*(2) \frac{1}{r_{i,2}} \phi_i(2) \phi_j(1) d\tau_2 \right] \phi_i(1)}{\phi_i^*(1) \phi_i(1)} \\
& = \epsilon_i \phi_i(1)
\end{aligned}$$

Esta ecuación tiene la peculiaridad de mostrar en el segundo término el potencial promedio de interacción entre electrones, y en el tercer término la energía de intercambio que es una magnitud que no tiene análogo clásico.

*Benito Morán*  
— *previa* —

TRABAJOS PROPUESTOS AL JURADO POR  
ALEJANDRO MORALES MORI.

- 1) Radiación electromagnética en cavidades.
- 2) Fotoionización y producción de líneas satélites por Shake-off y Shake-up en el espectro de fotoelectrones extraídos de átomos por rayos X.
- 3) Tres aspectos relevantes en el diseño de un espectrómetro electrostático para el análisis de la energía de los fotoelectrones producidos por rayos X.

TRES ASPECTOS RELEVANTES EN EL DISEÑO DE UN ESPECTRÓMETRO ELECTROSTÁTICO PARA EL ANÁLISIS DE LA ENERGÍA DE LOS FOTOELECTRONES PRODUCIDOS POR RAYOS X.

---

1) Aunque el análisis de la energía de partículas cargadas hecho con campos electrostáticos es una técnica utilizada desde hace muchos decenios, sólo recientemente se ha sistematizado la teoría de los espectrómetros de alta resolución. En 1966, se hizo el primer estudio teórico del enfoque angular por Zashkvara et al<sup>1</sup>, y Sar-El<sup>2</sup> en 1968 extendió el trabajo a partículas relativistas. En 1970 Aksela et al<sup>3</sup> encontraron una invariancia en resolución frente a cambios de la fuente de electrones y su imagen.

Por la importancia de estos avances, en esta parte del trabajo se presenta el estado actual de la teoría de los espectrómetros electrostáticos con simetría axial.

2) La fuente de rayos X es parte integrante del espectrómetro. En esta parte se presentan los aspectos teóricos de la producción continua, discreta (líneas características) y satélites del espectro de rayos X. También se exponen aspectos prácticos para la construcción de un tubo de rayos X.

3) Para la operación de un espectrómetro se requiere de alto vacío. Por su importancia en la presión final que puede obtenerse en un sistema se discuten los fenómenos de difusión de gases en sólidos, la adsorción física y química de gases en superficies así como la desorción. También se incluyen comentarios sobre el efecto en el sistema de la presión de vapor de los materiales utilizados.

FOTOIONIZACION Y PRODUCCION DE LINEAS SATELITES POR SHAKE-OFF  
Y SHAKE-UP EN EL ESPECTRO DE FOTOELECTRONES EXTRAIDOS DE ATOMOS  
POR RAYOS X.

---

En la primera parte de este trabajo se expone la teoría de la fotoionización de átomos para electrones internos (Inner-Shell), en el caso no relativista. La exposición se centra sobre todo en los métodos de cálculo de las secciones transversales.

Puesto que simultáneamente con la fotoionización un electrón atómico puede cambiar su nivel de energía (Shake-up) o incluso ser emitido al continuo (Shake-off), aparecerá una estructura de satélites en el espectro de energía.

Es claro que el cálculo de la probabilidad de ocurrencia de los efectos Shake-up y Shake-off es importante en la interpretación de un espectro. Por esta razón la segunda parte del trabajo consiste en la exposición de los métodos de cálculo de esas probabilidades.

REFERENCIAS

- Bernd Crasemann. Atomic Inner-Shell Processes. Academic Press (1975).
- R. Siegbahn et al. ESCA applied to free molecules. North-Holland (1971).
- T.A. Carlson. Creation of excited states as the result of X-ray photoionization. Conferencia en la VIII ICPEAC. Yugoslavia (1973).

## RADIACION ELECTROMAGNETICA EN CAVIDADES

---

En este trabajo se exponen los aspectos electrodinámicos; termodinámicos y cuánticos de la radiación electromagnética en cavidades.

### R E F E R E N C I A S

- J.D. Jackson. Clasical electrodynamics. Wiley (1962)
- S. Ramo et al. Fields and Waves in Communications electronics. Wiley (1965).
- P.M. Morse. Thermal physics. Benjamin (1969)
- N.W. Zemansky. Heat and thermodynamics. McGraw-Hill (1968).
- G.R. Fowles. Introduction to modern optics. Holt, Rinehart and Winston (1968).

R E F E R E N C I A S

1)

1. V.V. Zaskvara, M.I. Korsunskii and O.S. Kosmachev, Sov. Phys. Tech. Phys. 11, 96(1966).
2. H.Z. Sar-El, Rev. Sci. Instrum. 39,533(1968)
3. S. Aksela, M. Karras, M.Pessa and E. Svoninen, Rev. Sci. Instrum. 41,351 (1970).

A. Septier, Focusing of charged particles  
Academic Press (1967).

2)

Norman A. Dyson, X-rays in atomic and nuclear physics.  
Longman (1973).

3)

A. Roth, Vacuum Technology.  
North-Holland (1976).

## II. SECCION TRANSVERSAL PARA FOTOIONIZACION Y PROBABILIDAD DE SHAKE-OFF Y SHAKE-UP.

### II-1 Teoría de las perturbaciones dependientes del tiempo.

La longitud de onda  $\lambda$  de radiación electromagnética puede obtenerse en función de su energía  $E = h\nu$  utilizando la relación  $\nu\lambda = c \Rightarrow \lambda = \frac{hc}{E}$ .  
Si  $E = 2 \text{ keV} \Rightarrow \lambda = 7 \text{ \AA}$  ; esta longitud corresponde aproximadamente a catorce radios de Bohr.

Según la evaluación anterior no se cometerá gran error al considerar que todas las partículas de un átomo ligero sentirán a un mismo tiempo la misma magnitud de campo electromagnético. Por otra parte, la energía necesaria para ionizar extrayendo electrones de las capas internas de esos átomos corresponde a la energía de los rayos X blandos  $E \sim 2 \text{ keV}$  (Para el cloro  $Z=17$  ,  $E \sim 3 \text{ keV}$  , para el silicio  $Z=14$  ,  $E \sim 2 \text{ keV}$  ).

Por las anteriores consideraciones, se iniciará el tratamiento del problema de la sección transversal para fotoionización, con el procedimiento de las perturbaciones dependientes del tiempo; para las cuales el Hamiltoniano puede escribirse:  $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}(t)$  , como de costumbre,  $\hat{H}_0$  es el Hamiltoniano no perturbado que tiene por eigenfunciones a las obtenidas por un procedimiento como el descrito anteriormente (Hartree-Fock).

La condición de completez exigida a las eigenfunciones de los operadores en la mecánica cuántica, nos permite afirmar que cualquier estado del átomo puede describirse como



una combinación lineal de eigenfunciones de  $\hat{H}_0$ :

$$\psi = \sum_m C_m \phi_m e^{-iE_m t/\hbar}$$

A diferencia de las perturbaciones no dependientes del tiempo, deberemos considerar en este caso que los coeficientes  $C_m$  dependen del tiempo, y además incluir el término  $e^{-iE_m t/\hbar}$  en la función de onda. La ecuación de Schrodinger debe escribirse ahora:

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = [\hat{H}_0 + \hat{H}(t)] \psi$$

La sustitución de  $\psi$  en el miembro izquierdo nos lleva a:

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = i\hbar \left( \sum_m \dot{C}_m \phi_m e^{-iE_m t/\hbar} + \sum_m C_m E_m \phi_m e^{-iE_m t/\hbar} \right)$$

La misma sustitución en el lado derecho nos lleva a:

$$(\hat{H}_0 + \hat{H}(t)) \psi = \sum_m C_m E_m \phi_m e^{-iE_m t/\hbar} + \sum_m C_m e^{-iE_m t/\hbar} \hat{H}(t) \phi_m$$

Utilizando la ortonormalidad de las  $\phi$  llegamos al sistema de ecuaciones:

$$\dot{C}_m = -\frac{i}{\hbar} \sum_n \langle \phi_m | \hat{H}(t) | \phi_n \rangle e^{-i(E_n - E_m)t/\hbar} C_n$$

(De aquí en adelante se utilizará la anotación:

$$\langle \phi_m | \hat{H}(t) | \phi_n \rangle = H_{mn}(t)$$

y se le referirá como el elemento de matriz de la perturbación).

La última expresión constituye un conjunto de ecuaciones diferenciales acopladas de primer orden, con la condición inicial  $C_n(t=0) = \delta_{nk}$ , lo cual implica que se supone que el sistema se encuentra inicialmente en un eigenestado  $\phi_k$  de  $\hat{H}_0$ .

La condición  $C_n(t=0) = \delta_{nk}$  supone que antes de la perturbación:  $\psi = \phi_k$ .

Es claro que  $|C_n(t)|^2$  es la probabilidad de que se realice una transición del estado  $k$  al  $n$ .

Resolviendo el sistema de ecuaciones diferenciales en una aproximación de primer orden, se llega al resultado:

$$n \neq k, |C_{nk}(\tau)|^2 = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^\tau H_{nk}(t) e^{i\omega_{nk}t} dt \right|^2,$$

$$\text{en donde } \omega_{nk} = \frac{E_n - E_k}{\hbar}$$

(Se entiende por  $C_{nk}(\tau)$  el coeficiente  $C_n$  supuesto que el estado inicial sea  $\phi_k$  y  $\tau$  el tiempo que duró la interacción).

Suponiendo ahora que  $\tau$  es suficientemente pequeño, se puede afirmar que:  $|C_{nk}(\tau)|^2 = 4|H_{nk}|^2 \frac{\text{Sen}^2(E_n - E_k)\tau/2\hbar}{(E_n - E_k)^2}$ . Si ahora suponemos que alrededor  $E_n$  existe un gran número de estados de energía muy semejante y definimos a  $\rho(E_n)$  como el número de estados por unidad de energía, podemos calcular la

probabilidad de caer alrededor de un estado de energía  $\epsilon_n$ ; del cálculo se obtiene:

$$P = \frac{2\pi}{\hbar} \rho(\epsilon_n) |H_{nk}|^2 \tau,$$

lo cual quiere decir que la probabilidad por unidad de tiempo es:

$$W = \frac{2\pi}{\hbar} \rho(\epsilon_n) |H_{nk}|^2.$$

Con esto hemos llegado a la regla de oro de Fermi, que más adelante mostrará su utilidad en el cálculo de la sección transversal para fotoionización.

En particular si  $\hat{H}(t)$  tiene la forma:  $\hat{H}(t) = \hat{H}(t) e^{-i\omega t}$  la integral de la pág. 10 conduce a la expresión:

$$|C_{nk}(\tau)|^2 = 4 |H_{nk}|^2 \frac{\int_{\epsilon_n}^2 (\epsilon_n - \epsilon_k - \hbar\omega)^{\tau/2\hbar}}{(\epsilon_n - \epsilon_k - \hbar\omega)^2}$$

Una segunda integración de esta última expresión sobre la densidad de estados  $\rho(\epsilon_n)$  y la observación de que la expresión:

$$\frac{\int_{\epsilon_n}^2 (\epsilon_n - \epsilon_k - \hbar\omega)^{\tau/2\hbar}}{(\epsilon_n - \epsilon_k - \hbar\omega)^2}$$

cuando se integra conduce a una función semejante a la delta de Dirac  $\delta(\epsilon_n - \epsilon_k - \hbar\omega)$ , nos muestra el importante hecho de que  $W$  adquiere valores grandes cuando

$\epsilon_n - \epsilon_k - \hbar\omega = 0$ , o sea:  $\epsilon_n = \epsilon_k + \hbar\omega$ , expresión que inmediatamente reconocemos como la afirmación de

Planck:  $E = h\nu$ .

Para finalizar la discusión que en general se ha hecho sobre las perturbaciones temporales, es necesario decir que la densidad de estados  $\rho(\epsilon_n)$  para una partícula libre (en el continuo), se puede obtener con una normalización periódica de caja, con lo cual resulta que:

$$\rho(\epsilon_n) = \frac{L}{2\pi\hbar} \sqrt{\frac{2m}{\epsilon_n}}$$

en donde L es el tamaño de la caja.

## II-2 Interacción de la radiación electromagnética con los electrones atómicos.

El Hamiltoniano de una partícula cargada en presencia de radiación electromagnética es:

$$\hat{H} = -\frac{i\hbar e}{2mc} \nabla \cdot \underline{A} - \frac{i\hbar e}{mc} \underline{A} \cdot \nabla + \frac{e^2}{2mc^2} |\underline{A}|^2 - e\phi$$

en donde  $\underline{A}$  es el potencial vectorial y  $\phi$  el potencial escalar.

Utilizando la norma de Coulomb:  $\nabla \cdot \underline{A} = 0$  y  $\phi = 0$  y despreciando el término que contiene  $|\underline{A}|^2$ , el Hamiltoniano queda finalmente como:

$$\hat{H} = -\frac{i\hbar e}{mc} \underline{A} \cdot \nabla$$

Si el átomo contiene  $N$  electrones el símbolo  $\nabla$  significará  $\nabla = \sum_{i=1}^N \nabla_i$ . (Excepto por una constante  $\nabla_i$  es el operador de momento lineal).

El potencial vectorial para una onda plana con vector de onda  $\underline{k}$  y frecuencia angular  $\omega$  es:

$$\underline{A} = \hat{\mu} A_0 e^{i\underline{k} \cdot \underline{r} - i\omega t}$$

en donde el vector unitario  $\hat{\mu}$  indica la dirección de polarización de la onda.

Si se considera que hay  $N$  fotones por unidad de volumen  $A_0$  es igual  $\frac{2\pi\hbar}{\omega} \frac{N}{V}$ . (Esta ecuación se obtiene relacionando la energía clásica de la radiación con la energía  $\hbar\omega$  por fotón).

Utilizando la regla de oro de Fermi, llegamos finalmente a la expresión de la sección transversal por unidad de ángulo sólido:

$$\frac{d\sigma_{k \leftarrow n}}{d\Omega} = \frac{\pi\hbar^2 e}{m^2 c \omega} \rho(\epsilon_n) |\hat{\mu} \cdot \langle \psi_n | e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \nabla | \psi_k \rangle|^2$$

con  $\epsilon_n = \epsilon_k + \hbar\omega$

En esta expresión de la sección transversal se ha considerado que hay un foton por unidad de volumen y un sólo átomo. Otra suposición en esa ecuación es que el estado final es una partícula en el continuo, puesto que se trata de fotoionización. ( $\psi_n$  Es la función de onda plana para un electrón libre).

Finalmente, la expresión de la sección transversal total (sobre toda la esfera), con  $N$  fotones por unidad de volumen y  $P$  átomos será:

$$\sigma_{total} = PN \frac{\pi\hbar^2 e}{m^2 c \omega} \int_{4\pi} \rho(\epsilon_n) |\hat{\mu} \cdot \langle \psi_n | e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \nabla | \psi_k \rangle|^2 d\Omega$$

Si desarrollamos el término

$$e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} = 1 + i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} + \frac{1}{2} (i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})^2 + \dots$$

y cortamos la serie en el segundo término obtenemos la sección en una aproximación conocida como dipolar.

### II-3 Shake-off y Shake-up.

Una vez que el átomo ha sido ionizado por una fotoionización, éste se encuentra en un estado excitado. Puede decaer a su estado base emitiendo radiación, pero puede también realizar transiciones no radiativas.

Shake-off es la transición no radiativa en la que un electrón es enviado al continuo, dejando al átomo doblemente ionizado.

Shake-up es una transición en la que un electrón atómico cambia su número cuántico principal  $n$ . (excitado).

El cálculo de la probabilidad de esos eventos está basado en la aproximación súbita.

El fotoelectrón que abandonó el átomo, produjo un cambio muy rápido en el Hamiltoniano del sistema. Esto supone que las egenfunciones no cambian en el proceso mismo de la fotoionización, sino que lo hacen después.

En esas condiciones tenemos un ión con  $N-1$  electrones, ( $N$  corresponde al átomo neutro), pero con egenfunciones del átomo neutro ( $e_{an}$ ). Para calcular la probabilidad de las transiciones no radiativas, debemos desarrollar las  $e_{an}$  en egenfunciones del ión. Supongamos que éstas sean  $U_j(N-1)$ , entonces:

$$\psi_{e_{an}}(N-1) = \sum_j c_j U_j(N-1)$$

en donde  $c_j = \langle U_j(N-1) | \psi_{e_{an}}(N-1) \rangle$ , por tanto la probabilidad de pasar al estado  $U_j(N-1)$  es  $|c_j|^2$ .

En el caso de shake-off  $U_j(N-1)$  es un electrón en el continuo.

Debido a que la integral  $\langle U_j(N-1) | \psi_{p_{an}}(N-1) \rangle$  tiene al operador unidad, (que correspondería al primer término del desarrollo  $e^{i\mathbf{R}\cdot\mathbf{t}}$ ), a ese tipo de transiciones se les conoce como transiciones monopolares. Una peculiaridad de estas transiciones es que los momentos angulares no deben cambiar, cambiando únicamente el número cuántico principal  $n$ .

### III. CRITICA Y PERSPECTIVAS DE DESARROLLO.

La exposición que se ha hecho anteriormente puede entenderse sin necesidad de recurrir a referencias especializadas, pues cualquier texto de mecánica cuántica contiene los conceptos suficientes respecto del tema. (Por esta razón no se han dado referencias).

La situación es distinta en cuanto a los actuales desarrollos en el campo, y a la extensión del fenómeno de ionización, shake-off y shake-up al caso relativista, energías grandes, moléculas y sólidos.

A partir de 1972-1973 el trabajo teórico en ese sentido ha sido muy intenso y realmente es difícil tener una buena perspectiva del campo en el corto tiempo de preparación de este trabajo. Por tanto me limitaré a hacer algunos comentarios del trabajo de Martin y Shirley.\*

Estos autores comentan que el problema general de shake-off y shake-up, considerado muy simplemente como una transición monopolar es demasiado simplista y que los cálculos hechos de esa forma, aunque dan correctamente las probabilidades relativas no aciertan en las absolutas. (Con errores hasta del 50 %). Esto se debe a que el problema debe atacarse desde la teoría cuántica de muchos cuerpos y trabajar con la segunda cuantización para la radiación electromagnética.

---

\* Electron spectroscopy. Theory, techniques and applications. Edited by C.R. Brundle. Vol. I. Academic Press. (1977).



Las dificultades que esto implica llevan a la situación de tener que recurrir en algunas ocasiones a los datos experimentales, como único medio de obtener información.

Las herramientas teóricas más útiles para atacar el problema, son las técnicas de operadores de creación y aniquilación, así como los diagramas de Feynman.

Como conclusión de todo esto, creo que este trabajo podría continuarse en una tesis doctoral.