

Санкт-Петербургский государственный университет

На правах рукописи



Кривосенко Юрий Сергеевич

**ВЛИЯНИЕ ДИНАМИКИ ЯДЕРНОЙ ПОДСИСТЕМЫ
НА РЕНТГЕНОВСКИЕ СПЕКТРЫ ПРОСТЫХ МОЛЕКУЛ И
СЛОИСТЫХ СИСТЕМ**

Специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния

Автореферат
диссертации на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Санкт-Петербург, 2013 г.

Работа выполнена в Санкт-Петербургском государственном университете.

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,
профессор кафедры электроники твёрдого тела
физического факультета СПбГУ
Павлычев Андрей Алексеевич

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук, профессор,
Физико-технический институт
им. А.Ф. Иоффе РАН
Амусья Мирон Янкелевич

доктор физико-математических наук, профессор,
профессор кафедры квантовой механики
физического факультета СПбГУ
Тупицын Илья Игоревич

Ведущая организация: Санкт-Петербургский Государственный
Политехнический Университет

Защита состоится 14 ноября 2013 г. в 13⁰⁰ на заседании совета Д.212.232.33
по защите докторских и кандидатских диссертаций при Санкт-Петербургском
государственном университете по адресу: 198504 Санкт-Петербург, Петродво-
рец, Ульяновская ул. 3, физический факультет, ауд. В-04.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке им. М. Горького СПбГУ.

Автореферат разослан _____ 2013 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета



Поляничко А.М.

Общая характеристика работы

Актуальность. Для решения различных фундаментальных и прикладных задач безусловно необходимыми являются детальные и надежные сведения об атомном и электронном строении вещества. Общеизвестным достоинством рентгеновской спектроскопии является ее высокая чувствительность к локальной электронной и атомной структуре многоатомных систем. С равным успехом рентгеноспектральные методы применяются к исследованию простых и сложных молекул, наноструктур, поверхности и объему твердых тел. Прогресс, достигнутый в создании новых источников рентгеновского излучения – синхротронов 3-го поколения и, в ближайшем будущем, 4-го, рентгеновских лазеров на свободных носителях, – во многом определил тенденции современного развития физики конденсированного состояния, химической физики, материаловедения и физики взаимодействия электромагнитного излучения с веществом. Создание монохроматоров сверхвысокого разрешения в рентгеновском диапазоне длин волн и электронных анализаторов позволило значительно повысить информативность рентгеноспектральных методов исследования и сделало эти методы незаменимыми инструментами познания в различных областях современной науки и техники. В настоящее время доступно не только разрешение колебательной структуры фотоэлектронных спектров основных уровней, но и измерение сдвигов, вызванных молекулярными вращениями, а также сдвигов резонансов в рентгеновских абсорбционных спектрах в результате динамической стабилизации молекул при их конденсации и образовании молекулярных кластеров и кристаллов. К сожалению, возможности рентгеновских методов получения структурной информации реализованы лишь в малой степени. Это связано со сложностью процессов взаимодействия, которая обусловлена, прежде всего, сильной пространственно-временной локализацией рентгеновских возбуждений. Следствием этой локализации является ограниченная применимость общепринятых квантово-химических и зонных методов расчета электронной структуры и недостаточная разработанность механизмов формирования рентгеновских спектров, методов их расчета и анализа с целью извлечения количественной информации. Особенности динамики ядерной подсистемы, сопутствующей поглощению рентгеновского кванта и учитывающей как пространственную локализацию электрон-дырочной пары, так и импульс,

переданный фотоэлектроном фотоиону, а также их влияние на рентгеновские возбуждения остаются малоизученными. Поэтому теоретическое исследование влияния динамики ядерной подсистемы на рентгеновские спектры многоатомных систем, проведенное в данной работе, является, несомненно, актуальным для физики конденсированного состояния и рентгенофизики.

Цель данной работы — исследование влияния на рентгеновские (прежде всего, абсорбционные и фотоэмиссионные) спектры многоатомной системы движения ядерной подсистемы, которое учитывает сильную пространственно-временную локализацию основной вакансии и изменения импульса фотоиона в результате фотоэлектрон-индуцированной отдачи. Динамическая локализация рентгеновских возбуждений определяет применимость квазимолекулярной модели описания электронных переходов из основных состояний в состоянии вблизи дна зоны проводимости твердых тел. В рамках этой модели взаимосвязь электронных и колебательных переходов обычно не рассматривается. Развитие квазимолекулярной модели в направлении учета этого взаимодействия потребовало, на первом этапе, развития методов описания рентгеновских переходов в свободных молекулах с учетом динамической локализации возбуждений, изменения импульса фотоиона в результате фотоэлектрон-индуцированной отдачи, и, на следующем этапе, адаптацию этих методов для описания рентгеновских спектров твердых тел.

Научная новизна. В результате выполнения работы впервые:

1. Разработана квазимолекулярная (QMR) модель фотоэлектронных спектров монослоя-на-подложке и слоистых (квазидвумерных) систем в режиме высоких кинетических энергий, которая учитывает влияние фотоэлектрон-индуцированной отдачи. В рамках QMR модели выявлена взаимосвязь спектральных изменений с потенциалом межатомного взаимодействия. Проведены расчеты $1s$ фотоэлектронного спектра графита и предложена квазимолекулярная интерпретация экспериментальной $C\ 1s^{-1}$ фотоэлектронной линии, измеренной при энергии фотонов 7940 эВ. Показана возможность определения потенциала межатомного взаимодействия на основе анализа экспериментальных спектров. Проведены модельные расчеты C , N и $B\ 1s^{-1}$ фотоэлектронных линий графена и атомов гексагонального BN на поверхности переходного металла.

2. Разработана модель описания колебательной структуры $1s^{-1}$ фотоэлектронных линий свободных молекул в режиме высоких кинетических энергий, которая учитывает влияния остоной вакансии и направление импульса фотоэлектрон-индуцированной отдачи. Показано, что в низкотемпературном пределе распределение колебательных переходов приближается к пуассоновскому, в котором ожидание события есть сумма ожиданий, связанных с франк-кондоновским переходом, зависящим от сдвига равновесного расстояния в остоно-ионизованном состоянии и с не-франк-кондоновским, зависящим от импульса отдачи, переданного фотоэлектроном фотоиону.
3. Установлена зависимость колебательной структуры фотоэлектронных спектров от направления вылета фотоэлектрона относительно молекулярной оси. Получены соотношения, связывающие интенсивность возбуждения отдельных колебательных мод и её спектральный сдвиг с направлением вылета и кинетической энергией фотоэлектрона.
4. Рассчитана колебательная структура C и O $1s^{-1}$ -фотоэлектронных спектров молекулы CO₂ с учетом влияний остоной вакансии и направления фотоэлектронного импульса отдачи для случаев параллельной и перпендикулярной ориентации вектора поляризации излучения относительно молекулярной оси.
5. Рассчитаны C и N $1s^{-1}$ -фотоэлектронные спектры молекул CO и N₂ с учетом монополярной поляризации валентных оболочек и предсказано существенное отличие распределения колебательных возбуждений от франк-кондоновского.
6. Предсказано и установлено резонансное усиление вращательной энергии в окрестности интенсивного $1\sigma_u \rightarrow 1\pi_g^*$ резонанса в рентгеновском спектре поглощения молекулы N₂.

Научная и практическая ценность результатов, полученных в данной работе, заключена в

- 1) расширении существующих представлений о влиянии динамики ядерной

подсистемы на рентгеновские абсорбционные и фотоэмиссионные спектры молекул и твёрдых тел; а именно, установлены:

- (a) существенное изменение колебательной структуры core^{-1} -фотоэлектронной линии в результате поляризации молекулы в поле остоной вакансии;
 - (b) функции распределения колебательных возбуждений, сопутствующих ионизации остоной оболочки молекулы в режиме высоких кинетических энергий;
 - (c) селективное возбуждение колебательных мод в зависимости от ориентации фотоэлектронного импульса отдачи;
 - (d) резонансное усиление вращательной энергии молекулы вблизи рентгеновского возбуждения;
 - (e) взаимосвязь спектральных изменений core^{-1} -фотоэлектронной линии атомов на поверхности и в объёме слоистых систем;
- 2) развитию новой QMR модели фотоэлектронных спектров поверхности и слоистых (квазидвумерных) систем в режиме высоких кинетических энергий;
- 3) выявлении возможности применения фотоэлектронной спектроскопии высоких энергий для определения потенциала межатомного взаимодействия на поверхности и в объёме слоистых систем;
- 4) результатах расчётов, проведённых с использованием разработанных методов:
- (a) контура $1s^{-1}$ -фотоэлектронных линий графита, графена и монослоя гексагонального BN на поверхности переходного металла;
 - (b) колебательной структуры $1s^{-1}$ -фотоэлектронных линий молекулы CO_2 для разных направлений вектора поляризации излучения;
 - (c) распределения интенсивности колебательных возбуждений, сопутствующих $1s$ ионизации CO и N_2 ;

- (d) вращательной энергии молекулы N_2 в окрестности $1\sigma_u \rightarrow 1\pi_g^*$ резонанса;
- (e) сдвига $1s^{-1}$ -фотоэлектронной линии из-за изменения вращательной энергии для различных состояний молекул CO_2 и N_2 .

На защиту выносятся:

1. Квазимолекулярная QMR модель фотоэлектронных спектров атомов на поверхности и в объёме слоистых систем в режиме высоких кинетических энергий, которая учитывает влияние фотоэлектрон-индуцированной отдачи, а также результаты расчётов, проведённые в рамках данной модели.
2. Модель описания колебательной структуры $1s^{-1}$ фотоэлектронных линий свободных молекул в режиме высоких кинетических энергий, которая учитывает влияние направление импульса фотоэлектрон-индуцированной отдачи, а также результаты расчётов колебательной структуры $1s^{-1}$ фотоэлектронных линий молекулы CO_2 , проведённые в рамках этой модели.
3. Не-франк-кондоновское распределение интенсивности колебательных возбуждений простых молекул N_2 и CO , сопутствующих $1s^{-1}$ фотоионизации в результате монополярной поляризации валентных оболочек и соответствующих изменений равновесных конфигураций.

Степень обоснованности научных положений и выводов определяется согласием с экспериментальными данными и расчётами, проведёнными разными авторами с использованием иных подходов. Результаты находятся в согласии с принципами квантовой механики и являются взаимно непротиворечивыми.

Апробация работы и основные публикации. Результаты работы докладывались на следующих российских и международных конференциях:

1. Международная конференция «First German-Russian Interdisciplinary Workshop on the Structure and Dynamics of Matter» (Helmholtz Zentrum Berlin, BESSY-II, October 18–20, 2010).

2. Международные студенческие конференции «Science and Progress» (Санкт-Петербург, СПбГУ, 2010 и 2011 гг.).
3. Международная конференция «Differential and Functional Differential Equations» и международный симпозиум «Spatio-temporal dynamical systems» (Москва, 14–21 августа, 2011).
4. Международный симпозиум «High Resolution Spectroscopies of Isolated Species: present and future directions» (HRSIS-2012, France, Synchrotron SOLEIL, September 14–15, 2012).
5. Международная конференция «12-th International Conference: Electronic Spectroscopy and Structure» (ICESS-2012, France, Saint-Malo, September 16–21, 2012).
6. Международная конференция «5-th International Conference on Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy» (HAXPES-2013, Sweden, Uppsala, June 16–20, 2013).
7. Международная конференция «International Conference Advanced Carbon Nanostructures» (ACNS-2013, Санкт-Петербург, ФТИ им. А.Ф.Иоффе, 1–5 июля, 2013 г.).

Материалы диссертации опубликованы в 14 печатных работах, из них 3 статьи в журналах, входящих в список ВАК, 11 тезисов докладов. Список основных публикаций приведён в конце автореферата.

Структура и объём работы. Диссертация состоит из введения, трёх глав, заключения, списка основных публикаций, списка использованной литературы и 8 приложений. Объём диссертации составляет 119 страниц, включая 27 рисунков и 4 таблицы. Список цитируемой литературы содержит 73 наименования.

Основное содержание работы

В первой главе – введении – обосновывается актуальность темы, формулируется цель исследования и основные задачи, показывается научная новизна полученных результатов, их научная и практическая ценность, формулируются основные выносимые на защиту положения, кратко описывается структура

диссертационной работы, перечисляются основные публикации по теме работы.

Вторая глава является литературным обзором по теме исследования. В ней кратко изложены зонный, квазиатомный и квазимолекулярный подходы к описанию рентгеновских процессов в твёрдых телах, рассмотрены их преимущества и недостатки [1]. Даны основы молекулярного фотоэффекта, последовательно описаны приближения Борна–Оппенгеймера, Кондона, принцип Франка–Кондона. Определены функции распределения колебаний в конечном состоянии. Также приведено решение уравнения Шрёдингера для ядерных координат в случае двухатомной молекулы, когда потенциалом взаимодействия является потенциал Морзе. Помимо этого в данной главе описаны не-франк-кондоновского переходы, сопутствующие фотоионизации, в частности: интерференционный механизм [2], механизм индуцированной фотоэлектроном отдачи [3].

Глава 3 посвящена исследованию влияния динамики ядерной подсистемы на рентгеновские возбуждения простых молекул.

В разделе 3.1 рассмотрено разложение движения ядерной подсистемы на нормальные моды в координатном (r -) и импульсном (p -) представлениях и установлена взаимосвязь между матрицами преобразования от обычных к нормальным переменным в обоих пространствах. Показано, что

$$\mathcal{A}^{-1} = \mathcal{B}^T \quad \text{и} \quad \mathcal{B}^{-1} = \mathcal{A}^T, \quad (1)$$

где \mathcal{A} – матрица перехода от нормальных масс-взвешенных координат к обычным смещениям ядер, \mathcal{B} – матрица перехода от нормальных масс-взвешенных импульсов к обычным импульсам. Осуществлен переход к безразмерным переменным ξ в обоих пространствах и показано, что амплитуда однократного колебательного перехода зависит лишь от сдвига $\Delta\xi$ парабол в ξ -пространстве и не зависит от природы этого сдвига. В частном случае колебательного $0 \rightarrow v'$ перехода функция распределения колебаний совпадает с распределением Пуассона с параметром $\Delta\xi^2/2$:

$$f_{0 \rightarrow v'} = \text{Pois}_{v'} \left(\frac{\Delta\xi^2}{2} \right), \quad (2)$$

и не зависит от природы $\Delta\xi$.

Раздел 3.2 посвящён исследованию распределения колебаний тогда, обусловленных исключительно эффектом фотоэлектрон-индуцированной отдачи фотоиона. В этом случае безразмерный сдвиг вдоль i -й моды равен $\Delta\xi_i = \Delta P_i / \sqrt{\hbar\omega_i}$, где $\hbar\omega_i$ – колебательный квант i -й моды, а ΔP_i – масс-зависимая часть импульса отдачи, отвечающая её возбуждению. Показано, что ΔP_i полностью определяет индуцированные отдачей возбуждения, и решена задача поиска N -размерного вектора отдачи ΔP (где N – размерность конфигурационного пространства) в представлении динамической локализации остовной вакансии.

Используя общее выражение энергии отдачи i -й моды движений

$$\Delta E_i = \frac{1}{2} (\Delta P_i)^2 = \frac{1}{2} (\{\mathcal{B}^{-1} \Delta p\}_i)^2 \quad (3)$$

(где Δp – обычный N -вектор импульса отдачи) получено соотношение между энергией возбуждения i -й моды и фотоионизационным каналом j :

$$\Delta E_i(j) = K_e m_e C_{ij}, \quad (4)$$

где $C_{ij} = [(\mathcal{B}^{-1})_{ij}]^2$. Полученное аналитическое выражение применено к расчёту и анализу индуцированных отдачей возбуждений молекулы CO_2 при её высокоэнергетической K -фотоионизации: вычисляется \mathcal{C} -матрица, анализируется отдача каждой из мод.

В следующем разделе – 3.3 – исследована заселённость конечных колебательных возбуждений в результате появления остовной вакансии и фотоэлектронной отдачи. Введены интегральные операторы сдвига $\Delta\widehat{R}$ и $\Delta\widehat{P}$ с ядрами $\delta(R' - R - \Delta R)$ и $\delta(P' - P - \Delta P)$, соответствующие сдвигу равновесных положений, вызванному появлением остовной вакансии, и сдвигу импульсов, вызванному эффектом фотоэлектронной отдачи. Показано, что в терминах этих операторов амплитуды колебательных переходов имеют вид:

$$\langle v' | \Delta\widehat{R} \Delta\widehat{P} | v \rangle = \iiint\!\!\!\int dR dR' dP dP' \langle v' | R' \rangle \overbrace{\langle R' | \Delta\widehat{R} | R \rangle}^{\text{эфф. ост. вак.}} \langle R | P' \rangle \overbrace{\langle P' | \Delta\widehat{P} | P \rangle}^{\text{эфф. отдачи}} \langle P | v \rangle$$

и аналогично для $\langle v' | \Delta\widehat{P} \Delta\widehat{R} | v \rangle$. В этом случае функция распределения $0 \rightarrow v'$ колебательных переходов подчиняется распределению Пуассона

$$f_{0 \rightarrow v'_i} = \text{Pois}_{v'_i}(a_{\text{core}} + a_{\text{rec}}) = \text{Pois}_{v'_i} \left(\frac{\omega_i (\Delta R_i)^2}{2\hbar} + \frac{(\Delta P_i)^2}{2\hbar\omega_i} \right), \quad (5)$$

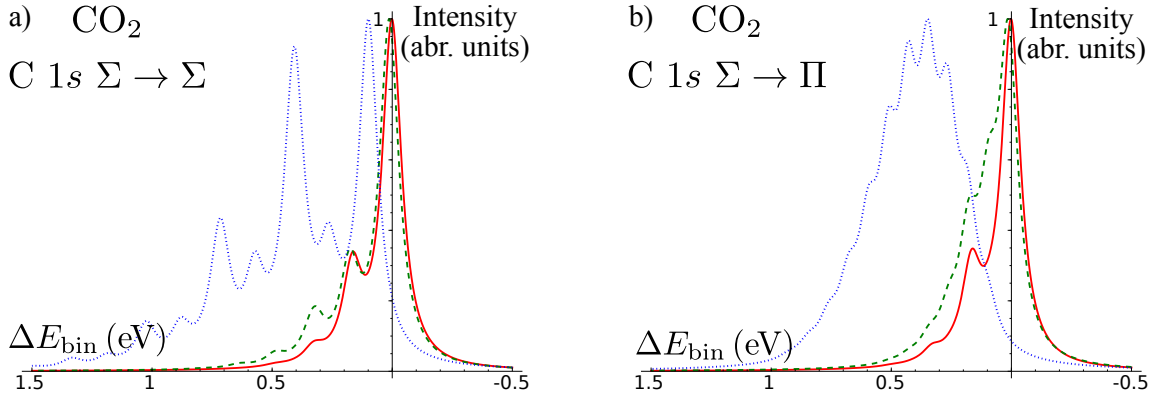


Рис. 1. Модельные спектры $C \Sigma \rightarrow \Sigma$ и $C \Sigma \rightarrow \Pi$ каналов фотоионизации CO_2 для кинетических энергии фотоэлектрона $K_e = 100$ eV (сплошная линия), 1 keV (штриховой пунктир) и 8 keV (точечный пунктир).

где математическое ожидание a_{tot} является суммой ожиданий франк-кондоновского перехода вследствие изменения равновесной конфигурации под действием основной вакансии (a_{core}) и не-франк-кондоновского – под действием фотоэлектронной отдачи (a_{rec}).

На основе полученных соотношений рассчитаны $1s^{-1}$ фотоэлектронные спектры молекулы CO_2 в режиме высоких кинетических энергий фотоэлектрона для $\Sigma \rightarrow \Sigma$ и $\Sigma \rightarrow \Pi$ фотоионизационных каналов, а также интегральное сечение. Показано, что вращательная и поступательная энергия отдачи приводит к сдвигу спектра как целого. Рассчитанные $C \Sigma \rightarrow \Sigma$ и $C \Sigma \rightarrow \Pi$ спектры, соответствующие параллельной и перпендикулярной ориентации вектора поляризации излучения относительно молекулярной оси, приведены на рис. 1. Результаты расчётов показывают зависимость колебательной структуры фотоэлектронной линии от энергии и направления вылета фотоэлектрона.

В разделе 3.4 проведено исследование влияния начальных и конечных колебаний на вращательные, индуцированные отдачей фотоиона, возбуждения. Задача решается на примере фотоионизации $2\sigma_u$ -оболочки молекулы азота ($B^2\Sigma_u^+$ состояние). Показано, что влияние колебаний на вращательную энергию отдачи можно эффективно учесть введением v -зависимого межатомного расстояния

$$R_{\text{eff}}^2 = \frac{\langle v' | R^2 | v \rangle}{\langle v' | v \rangle}.$$

В гармоническом приближении получено выражение зависимости $E_{\text{rot rec}}$ от K_e и колебательных квантовых чисел v и v' . График $E_{\text{rot rec}}(K_e)$ для перехода из основного в $v' = 0 \dots 4$ конечные колебательные состояния, а также график «нулевого приближения» – классической зависимости при неизменной равновесной конфигурации, – приведён на рис. 2; полученные результаты хорошо совпадают с экспериментом [4].

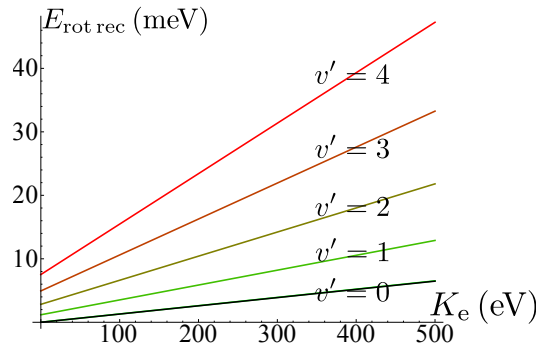


Рис. 2. Линейные зависимости $E_{\text{rot rec}}(0, v')$ от кинетической энергии фотоэлектрона K_e .

Также в этом разделе рассмотрен флуоресцентный спектр N_2 [4]. При энергии поглощаемого кванта $h\nu \simeq 400.88$ eV вычисляется вращательная энергия отдачи в прямом (4.99 meV) и промежуточном (5.4 meV) каналах. В последнем подразделе сравнены два метода, определяющие вращательную энергию конечного $B^2\Sigma_u^+$ состояния: эксперименты по фотоэлектронной и флуоресцентной спектроскопии. Предложена модель релаксации колебательных возбуждений в предшествующем флуоресценции состоянии, в соответствии с которой в промежуточном $1\sigma_u \rightarrow 1\pi_g^*$ канале наблюдается резонансное усиление вращений: $E_{\text{rot}}(v'=0) = 11.4$ meV (что равносильно вращательной отдаче с $E_{\text{rot rec}} = 10.0$ meV) по сравнению с практически неизменным значением в прямом канале.

В разделе 3.5 исследовано влияние монополярной поляризации валентных оболочек на колебательную структуру $1s$ фотоэлектронных линий молекул CO и N_2 . В приближении больших времён жизни промежуточного состояния выводятся аналитические выражения для заселённостей колебательных уровней. Рассчитаны CO 2σ и N_2 $1s$ фотоэлектронные спектры в области энергий

фотонов, где многоэлектронные возбуждения вносят существенный вклад в сечение фотоионизации. CO 2σ спектр изображён на рис. 3. Проведён анализ функции

$$\Phi_{\alpha}(v, v') = \sum_{v''_{\alpha}} \frac{|\langle v' | v'' \rangle \langle v'' | v \rangle|^2}{|\langle v' | v \rangle|^2}, \quad (6)$$

которая описывает отклонение распределения колебаний от франк-кондоновского, и определены условия, при которых влияние поляризации оказывается максимальным.

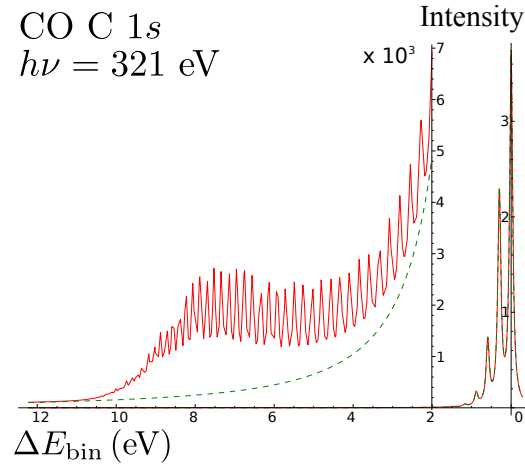


Рис. 3. C $1s$ спектр CO с учётом (красная сплошная линия) и без учёта (зелёная штрихованная) промежуточных состояний при энергии падающего излучения $h\nu = 312$ eV.

Четвёртая глава состоит из двух разделов. В первом разделе разработана квазимолекулярная (QMR) модель, описывающая фотоэмиссию из слоистых систем с учётом импульса отдачи фотоэлектрона. В рамках QMR модели проведены расчёты $1s^{-1}$ фотоэлектронных линий для атомов углерода в графене и бора и азота в гексагональном BN на подложке переходного металла. Рассчитанные спектры $1s$ графена на поверхности переходного металла приведены на рис. 4.

Во втором разделе QMR модель применена к анализу $1s$ фотоэлектронной линии высокоупорядоченного графита, измеренной при $h\nu = 7940$ eV [5]. Проведён QMR-анализ экспериментальных спектров. Экспериментальный спектр, а также его QMR-аппроксимация приведены на рис. 5. Показана примени-

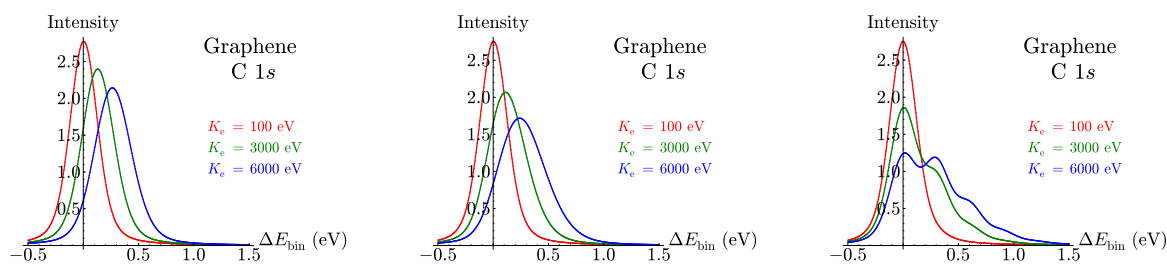


Рис. 4. Модельные C 1s спектры графена на поверхности переходного металла. Построены для кинетических энергий фотоэлектрона $K_e = 100$ eV, 3000 eV, 6000 eV и модельных значений колебательных квантов $\hbar\omega = 40$ meV (слабый потенциал), $\hbar\omega = 100$ meV (промежуточное значение), $\hbar\omega = 300$ meV (сильный потенциал).

мость квазимолекулярной модели для описания фотоэлектронных спектров атомов на поверхности и в объеме в режиме высоких кинетических энергий фотоэлектронов. Обсуждаются неточности аппроксимации, вызванные ван-дер-ваальсовским, а не ковалентным, типом связи между слоями, а также выбор квазимолекулы в графите.

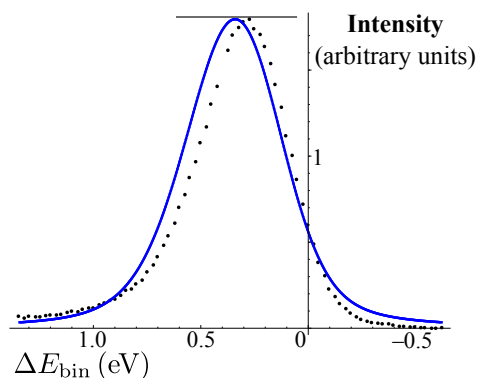


Рис. 5. Экспериментальный 1s спектр графита [5] (символы), а также спектр, рассчитанный в рамках QMR модели. Величина колебательного кванта $\hbar\omega = 60$ meV.

Заключение

В заключение отметим, что полученные в диссертационной работе результаты свидетельствуют о значительной роли динамики ядерной подсистемы в формировании рентгеновских спектров молекул и твёрдых тел и её тесной связи с пространственно-временной локализацией электрон-дырочной пары.

Влияние ядерной подсистемы становится особенно важным в случае сильной поляризации валентных оболочек в поле электрон-дырочной пары и в режиме высоких кинетических энергий фотоэлектрона, когда переданный импульс отдачи не является пренебрежимо малым. Важным результатом является также демонстрация применимости квазимолекулярных методов не только для описания электронных переходов в твёрдом теле, но и особенностей динамики ядерной подсистемы и ее влияния на рентгеновские спектры. Полученные результаты указывают на новые возможности использования рентгеновской спектроскопии при решении различных фундаментальных и прикладных задач физики конденсированного состояния. Особое внимание обратим на перспективы, открывающиеся при использовании контролируемого ионизирующего рентгеновского излучения, а именно, возможности манипулирования движением свободных молекул, например, в процессе адсорбции, и определения потенциала межатомного взаимодействия адсорбированных атомов с атомами подложки. Раскрытие этих возможностей, а также возможностей, открывающихся при использовании рентгеновских лазеров на свободных носителях, требуют дальнейших экспериментальных и теоретических исследований влияния динамики ядерной подсистемы на рентгеновские переходы.

Список цитируемой литературы

1. A.A. Pavlychev et al. // Optics and Spectroscopy – V. 75 – p. 327 – 1993.
2. A.A. Pavlychev, D.A. Mistrov // Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics – V. 42 – p. 055103 – 2009.
3. E. Kukk, K. Ueda, C. Miron // Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena – V. 185 – p. 278 – 2012.
4. T.D. Thomas et al. // Physical Review A – V. 79 – p. 022506 – 2009.
5. Y. Takata et al. // Physical Review B – V. 75 – p. 233404 – 2007.

Список основных публикаций по теме диссертации

1. *Yu.S. Krivosenko, A.A. Pavlychev.* The influence of valence excitations on spectral distribution of vibrational excitations associated with C 1s photoionization in the CO molecule // *Chemical Physics Letters* – 2010 – V. 500 – p. 14.
2. *R. Flesch, E. Serdaroglu, X.O. Brykalova, E.I. Kan, E.S. Klyushina, Yu.S. Krivosenko, A.A. Pavlychev, E. Rühl.* Gas-to-cluster effects in S 2p-excited SF₆ // *Journal of Chemical Physics* – 2013 – V. 138 – p. 144302.
3. *Yu.S. Krivosenko, A.A. Pavlychev.* Photoion recoil effect on 1s⁻¹ photoelectron line as a probe of adsorbate–substrate interaction // *Chemical Physics Letters* – 2013 – V. 575 – p. 107.
4. *Yu.S. Krivosenko, A.A. Pavlychev.* Intermediate State and Zero-point Molecular Motion Effects on Vibration Resolved Photoelectron Spectra of Small Molecular Species // *High Resolution Spectroscopies of Isolated Species-2012, Abstracts* – p. 51 (PO-13).
5. *Yu.S. Krivosenko, J. Plenge, M. Meyer, A.A. Pavlychev, E. Rühl.* Resonance Enhancement of Rotational Excitation of the B²Σ_u⁺ State in N₂⁺ at the 1σ_u → 1π_g Resonance in Photoelectron and Fluorescence Spectra // 12-th International Conference: Electronic Spectroscopy and Structure, Abstracts – p. 60 (AM-1-PO-PAV-03).
6. *Yury S. Krivosenko, Andrey A. Pavlychev.* Vibration-mode selection by site-selected photoelectron-induced recoil effect in CO₂ // 5-th International Conference on Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy, Abstracts – p. 78 (Keywords: 19 P).

Благодарности

Работа была проведена при поддержке грантов РФФИ №12-02-00999 и №12-02-31415; СПбГУ №11.38.638.2013; G-RISC № P2010a-8, P2011a-3, P2011b-1.