Письма в ЖЭТФ, том 109, вып. 6, с. 355 – 359 © 2019 г. 25 марта

Фотоионизация эндоэдралов с учетом поляризации фуллеренов

М. Я. Амусья[+*1)], *Л. В. Чернышева*[*]

[+]*Racah Institute of Physics, the Hebrew University, 91904 Jerusalem, Israel*

[*]*Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе, 194021 С.-Петербург, Россия*

Поступила в редакцию 9 января 2019 г.
После переработки 9 января 2019 г.
Принята к публикации 14 января 2019 г.

Рассчитано сечение фотоионизации эндоэдральных атомов A@$\mathrm{C_N}$. Учтено влияние поляризуемости электронной оболочки фуллерена $\mathrm{C_N}$, которая меняет входящий поток фотонов и одноэлектронные волновые функции атома A, помещенного внутрь $\mathrm{C_N}$. В расчетах используются упрощенные формулы, описывающие статическую и динамическую поляризуемости. Соответствующим образом модифицированные одноэлектронные волновые функции стали отправной точкой при учете многоэлектронных корреляций в рамках приближения случайных фаз с обменом. В сходном приближении учтена поляризация атомов и фуллеренов, которые действуют на фотоэлектрон, путем замены их статическим поляризационным потенциалом. Поток фотонов поляризует фуллерен, и этот эффект учитывается введением рассчитываемого в данном Письме поляризационного фактора. В качестве конкретных объектов, рассмотрены атомы Ar и Xe внутри фуллерена $\mathrm{C_{60}}$. Учет эффекта поляризации заметно увеличивает сечение фотоионизации, в основном вблизи порога.

DOI: 10.1134/S0370274X19060018

1. В этом Письме мы показываем, что эффект поляризуемости электронной оболочки $\mathrm{C_N}$ фуллеренов сильно влияет на сечение фотоионизации атома A в оболочке не только за счет модификации входящего пучка фотонов, который воздействует на атом A, находящийся внутри $\mathrm{C_N}$. Модификация фотонного пучка была качественно понята, и количественно описана сравнительно давно (см. [1] и ссылки в ней). Этот эффект определяется большой (по сравнению с атомными величинами) динамической дипольной поляризуемостью $\alpha_d(\omega)$ фуллерена $\mathrm{C_N}$, где ω – энергия фотона.

Однако статическая поляризуемость фуллерена $\mathrm{C_N}$ также велика и способна сильно модифицировать волновые функции электронов атома A внутри $\mathrm{C_N}$ и самого $\mathrm{C_N}$, что приводит к заметным новым особенностям в сечении фотоионизации A@$\mathrm{C_N}$. Выяснение роли этого эффекта является основной целью этого Письма.

Проведенные здесь исследования стали возможны благодаря недавнему значительному успеху в исследованиях рассеяния электронов на $\mathrm{C_N}$ и A@$\mathrm{C_N}$ [2, 3]. В этих работах представлены относительно простые методы, позволяющие оценить роль поляризуемости $\mathrm{C_N}$ в сечении упругого рассеяния электрона на A@$\mathrm{C_N}$. Идея состоит в том, чтобы учесть поляризационный потенциал как $\mathrm{C_N}$, так и A, и выяснить их влияние на сечение фотоионизации. В настоящий момент мы не можем сделать еще один, но довольно большой шаг вперед, и учесть роль взаимодействия между электронами, принадлежащими A и $\mathrm{C_N}$[2)].

2. Мы намерены сначала рассчитать сечения фотоионизации A@$\mathrm{C_N}$ в рамках одноэлектронного приближения Хартри–Фока (ХФ), а затем добавить межэлектронные корреляции в рамках приближения случайной фазы с обменом (ПСФО). Необходимые подробности об уравнении ХФ и ПСФО и их решениях можно найти в [4]. Здесь мы приведем только важные определения и основные положения вычислительных процедур.

Эндоэдрал A@$\mathrm{C_N}$ мы рассматриваем как атом A, расположенный внутри поляризуемой оболочки $\mathrm{C_N}$, деталями электронной структуры которой пренебрегаем. Мы представляем $\mathrm{C_N}$ статическим потенциалом с минимальным количеством подбираемых параметров. Очень часто он рассматривается как прямоугольная яма ширины Δ, глубины $-U_0$ и внутренними (внешними) радиусами $R \mp \Delta/2$ [4], где R – радиус $\mathrm{C_N}$ (см., например, [5]).

1)e-mail: amusia@vms.huji.ac.il

2)В Письме используется атомная система единиц $m = e = \hbar = 1$. Здесь m – масса электрона, e – его заряд и $\hbar$ – постоянная Планка.

Однако такой потенциал приводит к нереалистичной форме распределения заряда [6]. Вот почему в этом Письме мы выбираем другой потенциал фуллерена, так называемый потенциал Лоренца, который предлагается в [6]:

$$U_C(r) = -U_0 R \frac{d}{(r-R)^2 + d^2}. \quad (1)$$

Здесь d – ширина потенциала.

Кроме потенциала $U(r)$, электроны атома A находятся под действием W – поляризационного потенциала C_N. В общем, этот потенциал нелокальный, зависит от энергии рассеяния E и комплексный, т.е. имеет наряду с вещественной, также и мнимую часть. Вывести выражение для такого потенциала из первых принципов очень сложно, если вообще возможно. Однако гораздо проще использовать полуэмпирический потенциал поляризации W_C.

Упрощенный подход, который часто применяется в исследованиях электрон-атомных столкновений (см., например, [4]), предлагает следующую формулу:

$$W_C(r) = -\frac{\alpha_d^C}{(r^2 + b_C^2)^2}. \quad (2)$$

Здесь α_d^C – статическая дипольная поляризуемость C_N, и b_C – параметр обрезания, $b_C \approx R$.

Эта формула была применена и к описанию рассеяния электронов на эндоэдралах [2, 3]. Она довольно хорошо воспроизводит асимптотическое поведение $W(r) \sim -1/r^4$ при $r \to \infty$. Важный вклад в фазы рассеяния вносят большие расстояния. Вот почему для рассеяния электронов на фуллеренах несущественно, что при $r \le b_C$ $W_C(r)$ заметно возрастает по абсолютной величине, от $\alpha_d^C/4b_C^4$ при $r = b_C$ до α_d^C/b_C^4 при $r = 0$.

Но W_C не может увеличиваться в пустом пространстве внутри фуллерена. При фотоионизации эндоэдрала важна именно область внутри фуллерена, поскольку справедливы следующие неравенства $r_a < r < R$, где r_a – радиус атома A. Для достаточно больших фуллеренов, таких, как C_{60}, с N = 60 и более, и для большинства атомов в их основных состояниях, справедливы более сильные неравенства $r_a \ll r \ll R$. Поэтому в исследованиях фотоионизации мы рекомендуем вместо (2) использовать следующую формулу:

$$W_{C(s)}(r)\big|_{r>b_C} = -\frac{\alpha_d^C}{(r^2 + b_C^2)^2}, \qquad W_{C(s)}(r)\big|_{r<b_C} = -\frac{\alpha_d^C}{4b_C^4}. \quad (3)$$

Поскольку мы намерены учесть $W_C(r)$ в расчете фотоионизации эндоэдрала, следует также учесть возможный вклад поляризационного потенциала $W_A(r)$ атома A. Это может быть достигнуто путем замены α_d^C и b_C в формуле (2) соответствующими атомными значениями – α_d^A и b_A, что приводит к следующему выражению для $W_A(r)$:

$$W_A(r) = -\frac{\alpha_d^A}{(r^2 + b_A^2)^2}. \quad (4)$$

Это выражение не нужно подправлять на малых расстояниях (сравните (2) и (3)), поскольку там атомный потенциал ХФ намного больше поляризационного, в отличие от случая с фуллереном.

В описании процесса рассеяния электронов на атоме гораздо более точным, чем использование уравнения (4) является подход, основанный на теории возмущения в рамках общей теории многих тел [4]. Однако этот подход никогда (за исключением буквально нескольких работ [7, 8]) не использовался в исследованиях фотоионизации атомов, хотя он позволяет на равных основаниях учитывать не только поляризационное действие атомных электронов на вылетающие, но также модификацию фотон-электронного взаимодействия путем учета возбуждения электронов остова. Редкое использование этого подхода объясняется его сложностью даже для атомов. Сделать то же самое для эндоэдралов еще сложнее. Вот почему мы решили в исследованиях фотоионизации эндоэдралов рассматривать поляризацию фуллерена C_N и атома A на равных основаниях, используя (3) и (4).

В результате предложенных приближений уравнение ХФ для многоэлектронных атомов приобретает следующий вид:

$$\left[-\frac{\Delta}{2} - \frac{Z}{r} + U_C(r) + W_C(r) + W_A(r)\right]\phi_j(x) + \\ + \sum_{k=1}^{N_A} \int \phi_k^*(x') \frac{dx'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} [\phi_k(x')\phi_j(x) - \phi_j(x')\phi_k(x)] = \\ = E_j \phi_j(x). \quad (5)$$

Здесь Z – заряд ядра, $\phi_j(x)$ – одноэлектронная волновая функция, $x \equiv \mathbf{r}, \boldsymbol{\sigma}$ – комбинация электронной координатной и спиновой переменных, E_j – одноэлектронная или так называемая ХФ-энергия; суммирование производится по всем занятым электронным состояниям N_A атома A.

Сечение фотоионизации A@C_N в приближении ХФ определяется квадратом модуля дипольных матричных элементов в форме "длины" или "скорости".

Они рассчитываются между волновыми функциями ХФ электрона (5), который переходит из начального состояния i в конечное состояние непрерывного спектра k вследствие поглощения фотона [4]:

$$d_{ik}^r = \omega \int \phi_i^*(x)(\boldsymbol{\varepsilon}\mathbf{r})\phi_k(x)dx,$$
$$d_{ik}^\nabla = \int \phi_i^*(x)(\boldsymbol{\varepsilon}\boldsymbol{\nabla})\phi_k(x)dx, \ \omega \equiv E + I_i, \tag{6}$$

Здесь E – энергия состояний k и I_i – потенциал ионизации подоболочки i.

Сечение фотоионизации $\sigma_i^{r,\nabla}(\omega)$ одноэлектронного перехода определяется следующим соотношением:

$$\sigma_i^{r,\nabla}(\omega) = \frac{4\pi^2}{c\omega}\int |d_{ik}^{r,\nabla}|^2\delta(\omega - I_i - E)dE. \tag{7}$$

Соотношения, аналогичные (6) и (7), описывают сечение фотоионизации в ПСФО, если заменить ХФ матричные элементы $d_{if}^{r,\nabla}$ решениями уравнений ПСФО:

$$\langle i|D(\omega)|k\rangle = \langle i|d^{r,\nabla}|k\rangle + \left(\sum_{v\le F,\, v'>F} - \sum_{v>F,\, v'\le F}\right)\times$$
$$\times\frac{\langle v'|D(\omega)|v\rangle\langle vi|V|v'k - kv'\rangle}{[\omega - E_{v'} + E_v \pm i\delta]}. \tag{8}$$

Здесь V обозначает кулоновское межэлектронное взаимодействие, суммирование по $v \le F$ включает занятые одноэлектронные состояния, а суммирование по $v > F$ включает возбужденные дискретные уровни и интегрирование по непрерывным энергиям возбуждения атома A в A@C_N. В знаменателе знак $\pm$ означает $+$ для v' вакантных и $-$ для v' занятых одноэлектронных состояний, соответственно. Следует заметить, что D не имеет индекса r, ∇, поскольку в ПСФО соответствующие значения равны [4].

До сих пор мы пренебрегали поправками типа ПСФО, возникающими из-за учета поляризации фуллерена потоком налетающих фотонов. Это можно сделать, предполагая, что имеет место сильное неравенство $r_a \ll R$ между радиусами атома r_a и фуллерена R. Малый параметр $R_a/R \ll 1$ позволяет представить поправки к амплитуде ПСФО $\langle i|D(\omega)|k\rangle \equiv D_{ik}(\omega)$, вызванные поляризацией фуллерена, в виде ряда по степеням $r_a/R \ll 1$, сохраняя только низший член в разложении. В результате амплитуда фотоионизации эндоэдрала $D_{ik}^{\mathrm{A@C_N}}(\omega)$ может быть представлена как произведение амплитуды (8) и единственного зависящего от ω фактора G^C [1]:

$$D_{ik}^{\mathrm{A@C_N}}(\omega) = G^C(\omega)D_{ik}(\omega) \equiv \left[1 - \frac{\alpha_d^C(\omega)}{R^3}\right] D_{ik}(\omega). \tag{9}$$

Здесь $\alpha_d^C(\omega)$ – динамическая дипольная поляризуемость C_N.

3. Расчеты проводились с использованием программ системы АТОМ-М [9]. В качестве конкретных объектов исследования мы выбрали эндоэдралы Ar@C_{60} и Xe@C_{60}. На рисунке 1 представлены потенциалы $U_C(r)$, $W_C(r)$, $W_{C(s)}(r)$ и $W_A(r)$. На рисунках 2–5 приведены результаты наших расчетов для

Ar@C_{60} и Xe@C_{60} соответственно. Статическая α_d^C и динамическая $\alpha_d^C(\omega)$ ($\alpha_d^C \equiv \alpha_d^C(0)$) дипольные поляризуемости C_{60} были взяты из предыдущих расчетов [4] так же, как статическая поляризуемость Ar и Xe. А именно, мы использовали следующие значения: $\alpha_d^C = 909$, $\alpha_d^{\mathrm{Ar}} = 10.7$ и $\alpha_d^{\mathrm{Xe}} = 28$. Имея целью качественное понимание эффектов, мы положили $b_C = R = 6.72$, $b_A = r_A$, $r_{\mathrm{Ar}} = 1.98$ для Ar и $r_{\mathrm{Xe}} = 2.52$ для Xe. Ширина C_{60} $\Delta = 2.91$. Мы выбрали параметры U_0 (в предположении $d = \Delta/2$) в (1) таким образом, чтобы электронное сродство C_{60}^- совпадало с его экспериментальным значением [6].

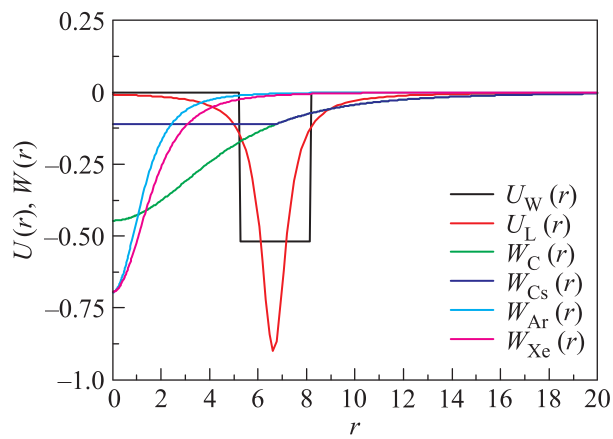

Рис. 1. (Цветной онлайн) Потенциалы, действующие на атомные электроны в эндоэдралах

На рисунке 1 показаны потенциалы, используемые в наших расчетах. Потенциал $U_W(r)$ представляет прямоугольную яму C_{60}, в то время как $U_L(r)$ – потенциал Лоренца (1); $W_C(r)$ и $W_{C(s)}(r)$ представляют потенциалы поляризации C_{60}, описываемые уравнениями (2) и (3). Атомные поляризационные потенциалы есть $W_{\mathrm{Ar}}(r)$ и $W_{\mathrm{Xe}}(r)$ для Ar и Xe, соответственно. Мы видим, что $W_{C(s)}(r)$ значительно меньше, чем $W_C(r)$ в области r, которая дает суще-

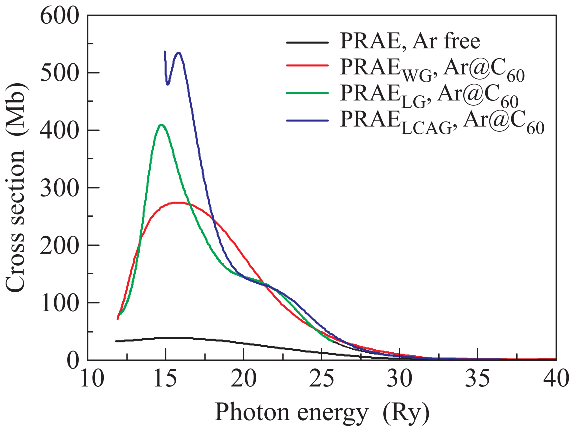

Рис. 2. (Цветной онлайн) Сечение фотоионизации $3p^6$ и $3s^2$ подоболочек Ar и Ar@C_{60} в ПСФО (на рисунках – RPAE)

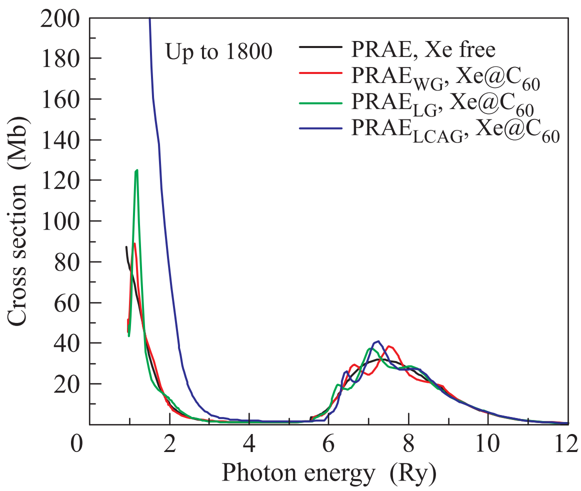

Рис. 3. (Цветной онлайн) Сечение фотоионизации Xe и Xe@C_{60} в ПСФО

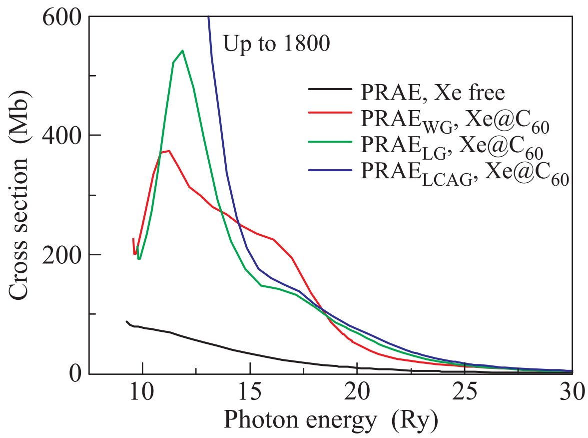

Рис. 4. (Цветной онлайн) Сечение фотоионизации $5p^6$ подоболочки Xe и Xe@C_{60} в ПСФО

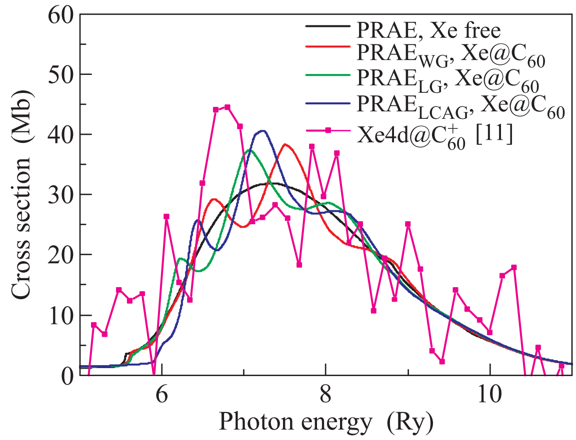

Рис. 5. (Цветной онлайн) Сечение фотоионизации $4d^{10}$-подоболочки Xe и Xe@C_{60} в ПСФО

ственный вклад в сечение фотоионизации. Напомним, что в наших расчетах мы используем потенциал $W_{C(s)}(r)$, поскольку он представляет C_{60} явно лучше, чем $W_C(r)$. Поляризационные потенциалы для Ar и Xe близки друг другу.

На рисунках 2–5 представлены полученные сечения. На рисунке 2 изображено сечение ПСФО (на рисунках – RPAE) для $3p^6$ и $3s^2$ подоболочек Ar и Ar@C_{60}. Нижние индексы WG, LG, LCAG обозначают, соответственно, результаты, учитывающие наряду с поляризацией оболочки C_{60} потоком фотонов (G^C) (9) статический потенциал с квадратными ямами (WG), потенциал Лоренца (LG) C_{60}, поляризационный потенциал $C_{60}(C(s))$ (3) и, кроме того, атомный потенциал (A) (4). Мы обозначаем все это целиком индексом LCAG. Мы видим, что учет действия C_{60} значительно увеличивает сечения A@C_{60} по сравнению с его значениями для свободного Ar. Фуллерен добавляет также заметные осцилляции в сечение фотоионизации эндоэдрала. Отметим, что учет потенциалов притяжения (1), (3) и (4) сдвигает пороги фотоионизации в сторону более высоких энергий.

На рисунке 3 представлены сечения фотоионизации Xe и Xe@C_{60} для области энергий фотонов от порога $5p^6$ до значения, значительно превышающего порог $4d^{10}$. Обозначения те же, что и на рисунке 2. Присутствие C_{60} проявляется в огромном увеличении сечения около порога $5p^6$ и более 2Ry над ним.

В сечении $4d^{10}$-подоболочки мы видим дополнительные осцилляции, которые были предсказаны некоторое время назад [10] и качественно подтверждены в недавних экспериментах [11]. Роль фактора G^C при энергиях фотона выше 4Ry невелика. Как и в случае Ar, учет потенциалов притяжения (1), (3) и

(4) сдвигает пороги фотоионизации в сторону более высоких энергий.

На рисунке 4 представлены сечения фотоионизации Xe@C_{60} в окрестности подоболочки $5p^6$ более подробно, чем на рис. 3. Обозначения те же, что и на предыдущих рис. 2 и 3. Мы видим, что результаты для потенциала Лоренца существенно отличаются от потенциала для квадратной ямы.

На рисунке 5 изображено сечение фотоионизации подоболочки $4d^{10}$ для Xe и Xe@C_{60} в ПСФО. В этом диапазоне энергий фотонов фактор G^C близок к 1, поскольку оболочка C_{60}, состоящая из 240 коллективизированных электронов, становится почти полностью прозрачной для фотонов с энергиями, значительно превышающими положение гигантского резонанса C_{60}, т.е. выше 2Ry. На рисунке 5 приведены единственные имеющиеся экспериментальные данные [11].

Основную роль выше порога $4d^{10}$ играет статический потенциал (1). Но потенциалы поляризации (3) и (4) также заметно влияют на расположение дополнительных максимумов. Однако, поскольку по техническим причинам измерения в [11] были выполнены для ионов Xe@C_{60}^+, а не для нейтрального Xe@C_{60}, сравнение теории с экспериментальными данными не может играть решающей роли при выборе наилучшего набора параметров в используемом потенциале.

4. В этом Письме мы представили новый подход к расчету сечения фотоионизации эндоэдралов. Он позволяет относительно просто учесть действие поляризационного потенциала фуллерена C_{60} на атомы Ar и Xe, помещенные внутрь оболочки C_{60}, а также действие динамической поляризации C_{60} на поток налетающих фотонов.

Мы предложили форму поляризационного потенциала C_{60}, который лучше соответствует структуре поляризуемого объекта, чем обычные поляризационные потенциалы, используемые в исследованиях упругого рассеяния электронов на эндоэдралах.

Мы продемонстрировали ранее не отмеченную, в целом достаточно важную, а в некоторых случаях и очень важную роль поляризационного взаимодействия в фотоионизации эндоэдралов.

Было бы очень интересно провести экспериментальное исследование, чтобы продемонстрировать важную роль поляризуемости эндоэдрала при формировании его сечения фотоионизации. Такой эксперимент имел бы большое значение для понимания электронной структуры эндоэдралов.

1. M. Ya. Amusia and A. S. Baltenkov, Phys. A **73**, 062723 (2006).
2. M. Ya. Amusia and L. V. Chernysheva, Pis'ma v ZhETF **103**(4), 286 (2016).
3. V. K. Dolmatov, M. Ya. Amusia, and L. V. Chernysheva, Phys. Rev. A **95**, 012709 (2017).
4. M. Ya. Amusia, L. V. Chernysheva, and V. G. Yarzhemsky, *Handbook of Theoretical Atomic Physics*, Springer, Berlin (2012).
5. V. K. Dolmatov, *Advances in Quantum Chemistry, Theory of Quantum Confined Systems*, ed. by J. R. Sabin and E. Brandas, Academic Press, N.Y. (2009), v. 58, p. 13.
6. A. S. Baltenkov, S. T. Manson, and A. Z. Msezane, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **48**, 185103 (2015).
7. M. Ya. Amusia and A. S. Kheifets, Phys. Lett. A **82**(8), 407 (1981).
8. M. Ya. Amusia and A. S. Kheifets, Phys. Lett. A **89**(9), 437 (1982).
9. М. Я. Амусья, С. К. Семенов, Л. В. Чернышева, *АТОМ-М. Алгоритмы и программы для исследования атомных и молекулярных процессов*, Наука, СПб. (2016), 551 с.
10. M. Ya. Amusia, A. S. Baltenkov, L. V. Chernysheva, Z. Felfli, and A. Z. Msezane, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **38**, L169 (2005).
11. A. L. D. Kilcoyne, A. Aguilar, A. Muller, S. Schippers, C. Cisneros, G. Alna'Washi, N. B. Aryal, K. K. Baral, D. A. Esteves, C. M. Thomas, and R. A. Phaneuf, Phys. Rev. Lett. **105**, 213001 (2010).