

УДК 539.1/2

## Эндоэдральные резонансы: влияние фуллереновой оболочки на процесс фотоионизации атома

М. Я. Амусья

Институт физики им. Дж. Рака, Еврейский университет, г. Иерусалим, Израиль  
E-mail: Amusia@vms.huji.ac.il

Л. В. Чернышева

Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе, С.-Петербург, Россия

*Обсуждена сложная резонансная структура сечения фотоионизации эндоэдрального атома. Продемонстрированы очень сильное увеличение сечения фотоионизации и появление в нем интерференционной структуры для валентных и субвалентных оболочек эндоэдральных атомов благородных газов  $A@C_{60}$ . Показано, что атомный гигантский резонанс может быть как полностью разрушен, так и остаться почти неизменным в зависимости от скорости фотоэлектронов, которые испускаются в процессе распада этого резонанса. Рассмотренные эффекты являются результатом динамической модификации падающего пучка излучения вследствие поляризации электронов фуллереновой оболочкой и отражения фотоэлектронов статическим потенциалом этой оболочки. Рассмотрены также внешние *pr*- и субвалентные *ns*-подоболочки атомов благородных газов *Ne*, *Ar*, *Kr* и *Xe*. Модификация гигантских резонансов изучена для последовательностей эндоэдральных атомов и ионов *Xe*, *Ba*, *La*, и  $Se^+$ ,  $Se^{+4}$ , *Eu*. Поляризация оболочки фуллерена выражена через полное сечение фотопоглощения. Отражение фотоэлектронов от статического потенциала учтено в рамках так называемого пузырькового потенциала, который является сферически-симметричным потенциалом  $\delta$ -типа.*

PACS: 31.25.-v; 32.80.-t; 32.80.Fb

### Введение

Вскоре после открытия фуллеренов в 1985 г. стало ясно, что внутри их "пустой" оболочки может быть "заперт" какой-нибудь атом или даже маленькая молекула, образуя то, что было названо эндоэдралом. На сегодняшний день внутрь фуллерена научились помещать практически любой элемент таблицы Д. И. Менделеева, что создает новые объекты для научных исследований и технологических применений. С точки зрения изучения процесса фотоионизации эти объекты подобны многооболочечным тяжелым атомам с большим, не встречающимся у обычных атомов, числом электронов. Поэтому неудивительно, что значительное внимание было сконцентрировано на проблеме фотоионизации эндоэдральных атомов.

В ряде работ [1—6] было показано, что оболочка фуллерена  $C_{60}$  создает заметную резонансную структуру в сечении фотоионизации эндоэдральных атомов. Но так как их размер значительно

больше размера обычных атомов, а сами фуллерены содержат много атомов углерода, то прямые и точные квантово-механические расчеты этих объектов крайне трудны.

Таким образом, некоторые модельные приближения становятся неизбежными. Чтобы достичь, по крайней мере, качественного согласия с существующими экспериментальными данными по ионизации эндоэдралов фотонами с энергией от пороговой до нескольких сот электронвольт, можно заменить реальную структуру  $C_{60}$  сферически-симметричным слоем из  $\sim 240$  электронов. Считается, что эти электроны движутся в поле равномерно "размазанного" положительного заряда ядер углерода, каждый из которых экранирован двумя  $1s$ -электронами. Это упрощение позволяет рассматривать процесс фотоионизации эндоэдралов с разумной степенью точности, полагая, что полученные на этом пути результаты, по меньшей мере, качественно верны.

В данной статье рассмотрим сложную резонансную структуру сечения фотоионизации эндоэдрального атома, а именно, будет продемонстрировано очень сильное воздействие оболочки фуллерена на сечение фотоионизации валентных и субвалентных подоболочек эндоэдральных атомов  $A@C_{60}$ . Будет показано также, что атомный гигантский резонанс может быть полностью разрушен или остается почти неизменным в зависимости от скорости фотоэлектронов, которые испускаются в процессе распада резонанса.

Существует глубокая аналогия между многоэлектронным атомом и эндоэдралом с точки зрения многоэлектронных эффектов. Используя представленное выше упрощенное описание электронной оболочки фуллерена, эндоэдрал может рассматриваться как атом с дополнительной многоэлектронной оболочкой. Подобным же образом можно рассматривать многооболочечные фуллерены или так называемые фуллереновые луковицы, где в центре пустого пространства помещен "запертый" атом.

Обсуждаемое воздействие многоэлектронной соседней оболочки на малоэлектронную впервые было рассмотрено еще 37 лет назад [7]. В качестве примера там изучалось влияние электронов подоболочки  $3p^6$  на подоболочку  $3s^2$  в атоме Ag. Более сложный случай с тремя взаимодействующими подоболочками рассмотрен в работе [8]. Было продемонстрировано, что  $5p^6$ - и  $4d^{10}$ -подоболочки воздействуют на подоболочку  $5s^2$  в Xe очень сильно, полностью модифицируя ее сечение фотоионизации. Все расчеты были выполнены в рамках приближения случайных фаз с обменом (ПСФО) (Random Phase Approximation with Exchange — RPAE). Первые экспериментальные подтверждения этих предсказаний были вскоре получены в работе [9]. С тех пор изучение эффектов межоболочечного взаимодействия в атомах стало постоянным предметом исследований [10, 11].

Физической причиной этих межоболочечных эффектов в фотоионизации является следующее. Многоэлектронная атомная подоболочка поляризуется под действием электромагнитной волны и, соответственно, в ней индуцируется дипольный момент. Под действием последнего соседняя атомная подоболочка ионизируется.

Метод ПСФО является очень удобным для описания данного эффекта. Так, ионизация определенного электрона может происходить несколькими способами: непосредственно, после поглощения фотона этим электроном, или опосредованно, в результате двух или даже нескольких шагов, через виртуальное возбуждение других подоболочек. Поскольку электронные подоболочки в атоме пространственно не очень четко разделены, амплитуда этих двух- или многоступенча-

тых фотопроцессов не может быть выражена достаточно точно через дипольную поляризуемость многоэлектронных подоболочек.

В этом смысле ситуация с эндоэдральными атомами  $A@C_n$  совершенно отлична. Конечно, он состоит из многих электронов, в значительной степени делокализованных, и ядер, являясь, таким образом, изначально трудным объектом для изучения в сравнении с изолированным атомом. Однако в эндоэдралах существует важный упрощающий фактор, а именно, радиус фуллереновой оболочки значительно превышает радиус заключенного в нем атома. Это дает возможность при изучении фотоионизации атома A в первом приближении рассматривать электронные подсистемы фуллереновой оболочки (или нескольких оболочек в фуллереновой луковице) и атома как практически независимые друг от друга. По этой причине амплитуда фотоионизации атома, происходящей через виртуальное возбуждение электронов фуллереновой оболочкой, может быть выражена через динамическую поляризуемость фуллереновой оболочки  $\alpha_{C_{60}}^d(\omega)$  или подобную величину в случае "луковиц".

Когда частоты электромагнитного излучения близки к частотам плазменных осцилляций коллективизированных электронов в фуллерене, роль этого двухступенчатого процесса становится определяющей подобно роли гигантского резонанса подоболочки  $4d^{10}$  в его воздействии на  $5s^2$  электроны изолированного атома Xe.

Наряду с поляризацией оболочки фуллерена необходимо также учесть отражение и рефракцию фотоэлектронных волн, которые возникают от  $np^6$  наружной и  $ns^2$  субвалентной подоболочек благодаря статическому потенциалу фуллерена. Это отражение приводит к образованию осциллирующей составляющей сечения фотоионизации [12, 13].

Молекула  $A@C_n$  — замечательный конкретный пример, иллюстрирующий роль межоболочечных взаимодействий в фуллереноподобных молекулах, качественно подобный, но значительно более сильный, чем в изолированных атомах. В этом случае интерферируют три типа резонансов, а именно, связанные с отражением фотоэлектронов от оболочки  $C_{60}$ , возбуждением плазменного резонанса обобществленных электронов  $C_{60}$  и те, которые возникают в самом "плененном" атомами из-за взаимодействия между  $np$ - и  $ns$ -подоболочками [14, 15]. Обсудим оба проявления влияния  $C_{60}$  на процесс фотоионизации эндоэдрального атома, т. е. рассмотрим влияние поляризации молекулы  $C_{60}$  под действием падающего пучка фотонов и влияние отражения фотоэлектронов статическим потенциалом  $C_{60}$  на процесс фотоионизации внешней подоболочки  $np^6$  благородных газов.

Покажем также, что комбинация обоих эффектов ведет к увеличению сечения фотоионизации в 20—30 раз, создавая мощные резонансы, которые мы будем называть "гигантскими эндоэдральными резонансами" (giant endohedral resonances).

Влияние поляризации  $C_{60}$  на подоболочку  $ns^2$  намного слабее, чем на подоболочку  $np^6$ , но заметно, а совместно с отражением статическим потенциалом добавляет очень интересную структуру, которая влияет также на соседнюю подоболочку  $np^6$ .

Разработан весьма простой метод учета влияния отражения фотоэлектронной волны статическим потенциалом  $C_{60}$ , который был представлен приближенно так называемым пузырьковым потенциалом нулевой толщины — типа  $\delta$ -функции [16]. Это приближение справедливо для медленных электронов, чья длина волны много больше толщины оболочки  $C_{60}$ .

Авторы рассматривают роль  $C_{60}$  в отношении атомных гигантских резонансов. Так как их энергия достаточно высока, роль поляризации  $C_{60}$  ионизирующими фотонами незначительна. Начав с эндоэдрала  $Xe@C_{60}$ , где гигантский резонанс почти полностью разрушается вследствие отражения фотоэлектронов оболочкой фуллерена, мы рассмотрим также эндоэдрал  $Eu@C_{60}$ , где атомный гигантский резонанс остается почти ненарушенным.

В данной статье показано, что динамическая поляризация  $C_{60}$  чрезвычайно сильно модифицирует сечение фотоионизации внешней [17, 18] и субвалентной [19] оболочек при любой частоте  $\omega$  падающего излучения. Сечения фотоионизации внешней и субвалентной оболочек эндоэдральных атомов благородных газов весьма существенно отличаются от соответствующих значений для изолированных атомов. Мы проследим также модификацию атомных гигантских резонансов, начиная от  $Xe@C_{60}$  и вплоть до  $Eu@C_{60}$  [20].

Было бы интересно рассмотреть вариации сечения фотоионизации, если вместо  $C_{60}$  выбрать другие фуллерены типа  $C_{70}$ ,  $C_{76}$ ,  $C_{82}$  или  $C_{87}$ . Однако чтобы изучать эндоэдрылы внутри  $C_{70}$ ,  $C_{76}$ ,  $C_{82}$  или  $C_{87}$ , необходимо знать формы этих объектов, их сечения фотоионизации и расположение плененных атомов внутри фуллеренов. Ответы на эти вопросы пока отсутствуют.

Рассмотрение высказанного основано на предположении, что атом А находится в центре фуллерена и на основе доступных экспериментальных данных, что радиус фуллерена много больше радиуса атома и толщины фуллереновой оболочки. Эти предположения позволяют рассматривать сечение фотоионизации эндоэдрала  $A@C_{60}$  как произведение сечения фотоионизации атома и двух сравнительно легко вычисляемых поправок, кото-

рые учитывают поляризацию электронной оболочки фуллерена и отражение фотоэлектронов его статическим потенциалом.

### Основные формулы

Применим здесь теоретические подходы, уже разработанные и описанные ранее в ряде статей [12, 13]. Однако для полноты рассмотрения повторим главные его пункты и представим основные формулы, используемые в расчетах.

Начнем с проблемы изолированного атома, все оболочки которого заполнены. Для дифференциального по углу вылета фотоэлектрона сечения фотоионизации линейно-поляризованным светом частоты  $\omega$  может быть выведено следующее соотношение [21] из более общего, приведенного в работе [22]:

$$\frac{d\sigma_{nl}(\omega)}{d\Omega} = \frac{\sigma_{nl}(\omega)}{4\pi} \times \quad (1)$$

$$\times [1 + \beta_{nl}P_2(\cos\Theta) + (\delta_{nl} + \gamma_{nl}\cos^2\Theta)\sin\Theta\cos\Phi],$$

где  $\sigma_{nl}(\omega)$  — парциальное сечение фотоионизации  $nl$ -подоболочки;

$P_2(\cos\Theta)$  — полином Лежандра;

$\beta_{nl}(\omega)$  — дипольный параметр угловой анизотропии;

$\gamma_{nl}(\omega)$  и  $\delta_{nl}(\omega)$  — недипольные параметры угловой анизотропии;

$\Theta$  — полярный угол между векторами скорости фотоэлектронов  $\mathbf{v}$  и поляризации фотонов  $\mathbf{e}$ ;

$\Phi$  — азимутальный угол, определяемый проекцией  $\mathbf{v}$  на плоскость, ортогональную к  $\mathbf{e}$ , которая включает вектор скорости фотона.

Имеются два возможных дипольных перехода для подоболочки  $l$ , а именно,  $l \rightarrow l \pm 1$ , и три квадрупольных перехода  $l \rightarrow l; l \pm 2$ . Соответствующие общие выражения для  $\beta_{nl}(\omega)$ ,  $\gamma_{nl}(\omega)$  и  $\delta_{nl}(\omega)$  (1) довольно сложны. Они представляют собой комбинации дипольных  $d_{l\pm 1}$  и квадрупольных  $q_{l\pm 2,0}$  матричных элементов фотоэлектронных переходов и фаз фотоэлектронных волн. В одноэлектронном приближении Хартри—Фока (ХФ) эти параметры представлены в работе [23] в следующем виде:

$$\beta_{nl}(\omega) = \frac{1}{(2l+1)\left[(l+1)d_{l+1}^2 + ld_{l-1}^2\right]} \times \\ \times \left[ (l+1)(l+2)d_{l+1}^2 + l(l-1)d_{l-1}^2 - \right. \\ \left. - 6l(l+1)d_{l+1}d_{l-1} \cos(\delta_{l+1} - \delta_{l-1}) \right]. \quad (2)$$

Параметр  $\gamma_{nl}(\omega)$  определяется выражением:

$$\gamma_{nl}(\omega) = -\frac{3\kappa}{\left[ld_{l-1}^2 + (l+1)d_{l+1}^2\right]} \left\{ \frac{(l+1)(l+2)}{(2l+1)(2l+3)} q_{l+2} \times \right. \\ \times \left[ 5ld_{l-1} \cos(\delta_{l+2} - \delta_{l-1}) - (l+3)d_{l+1} \cos(\delta_{l+2} - \delta_{l-1}) \right] - \\ - \frac{(l-1)l}{(2l+1)(2l+1)} q_{l-2} \left[ 5(l+1)d_{l+1} \cos(\delta_{l-2} - \delta_{l+1}) - \right. \\ \left. - (l-2)d_{l-1} \cos(\delta_{l-2} - \delta_{l+1}) \right] + 2 \frac{l(l+1)}{(2l-1)(2l+3)} q_l \times \\ \left. \times \left[ (l+2)d_{l+1} \cos(\delta_l - \delta_{l+1}) - (l-1)d_{l-1} \cos(\delta_l - \delta_{l+1}) \right] \right\}. \quad (3)$$

Как показывают численные расчеты, обычно  $\delta_{nl} \ll \gamma_{nl}$ , а поэтому нет необходимости воспроизводить довольно сложное выражение для  $\delta_{nl}$ ;  $\kappa = \omega/c$ ,  $\delta_l(k)$  суть фазы рассеяния фотоэлектронов.

Следующее выражение определяет матричные элементы  $d_{l\pm 1}$  в так называемой  $r$ -форме

$$d_{l\pm 1} \equiv \int_0^\infty P_{nl}(r) r P_{\ell l\pm 1}(r) dr, \quad (4)$$

где  $P_{nl}(r)$ ,  $P_{\ell l\pm 1}(r)$  — радиальные ХФ одноэлектронные волновые функции [23]  $nl$  дискретного уровня и  $\ell l \pm 1$  — непрерывного спектра, соответственно.

Последующее соотношение определяет квадрупольные матричные элементы

$$q_{l\pm 2,0} \equiv \frac{1}{2} \int_0^\infty P_{nl}(r) r^2 P_{\ell l\pm 2,0}(r) dr. \quad (5)$$

Чтобы учесть многоэлектронные корреляции в ПСФО [23], необходимо выполнить следующие подстановки в выражения для  $\beta_{nl}(\omega)$ ,  $\gamma_{nl}(\omega)$  [24]:

$$d_{l+1}d_{l-1} \cos(\delta_{l+1} - \delta_{l-1}) \rightarrow \\ \rightarrow \left[ (\text{Re } D_{l+1} \text{Re } D_{l-1} + \text{Im } D_{l+1} \text{Im } D_{l-1}) \cos(\delta_{l+1} - \delta_{l-1}) - \right. \\ \left. - (\text{Re } D_{l+1} \text{Im } D_{l-1} - \text{Im } D_{l+1} \text{Re } D_{l-1}) \times \right. \\ \times \sin(\delta_{l+1} - \delta_{l-1}) \equiv \tilde{D}_{l+1} \tilde{D}_{l-1} \times \\ \times \cos(\delta_{l+1} + \Delta_{l+1} - \delta_{l-1} - \Delta_{l-1}); \quad (6)$$

$$d_{l\pm 1} q_{l\pm 2,0} \cos(\delta_{l\pm 2,0} - \delta_{l\pm 1}) \rightarrow \\ \rightarrow \left[ (\text{Re } D_{l\pm 1} \text{Re } Q_{l\pm 2,0} - \text{Im } D_{l\pm 1} \text{Im } Q_{l\pm 2,0}) \cos(\delta_{l\pm 2,0} - \delta_{l\pm 1}) - \right. \\ \left. - (\text{Re } D_{l\pm 1} \text{Im } Q_{l\pm 2,0} - \text{Im } D_{l\pm 1} \text{Re } Q_{l\pm 2,0}) \sin(\delta_{l\pm 2,0} - \delta_{l\pm 1}) \right] \equiv \\ \equiv \tilde{D}_{l\pm 1} \tilde{Q}_{l\pm 2,0} \cos(\delta_{l\pm 2,0} + \Delta_{l\pm 2,0} - \delta_{l\pm 1} - \Delta_{l\pm 1}); \\ d_{l\pm 1}^2 \rightarrow \text{Re } D_{l\pm 1}^2 + \text{Im } D_{l\pm 1}^2 \equiv \tilde{D}_{l\pm 1}^2.$$

Здесь использованы следующие обозначения для матричных элементов с учетом многоэлектронных корреляций, дипольные и квадрупольные, соответственно:

$$D_{l\pm 1}(\omega) \equiv \tilde{D}_{l\pm 1}(\omega) \exp[i\Delta_{l\pm 1}(\varepsilon)]; \\ Q_{l\pm 2,0}(\omega) \equiv \tilde{Q}_{l\pm 2,0}(\omega) \exp[i\Delta_{l\pm 2,0}(\varepsilon)], \quad (8)$$

где  $\tilde{D}_{l\pm 1}(\omega)$ ,  $\tilde{Q}_{l\pm 2,0}(\omega)$ ,  $\Delta_{l\pm 1}$  и  $\Delta_{l\pm 2,0}$  — абсолютные значения амплитуд для соответствующих переходов и фаз фотоэлектронов с угловыми моментами  $l \pm 1$  и  $l \pm 2,0$ .

Имеем следующее уравнение в ПСФО для дипольных матричных элементов [23]:

$$\langle v_2 | D(\omega) | v_1 \rangle = \langle v_2 | d | v_1 \rangle + \\ + \sum_{v_3, v_4} \frac{\langle v_3 | D(\omega) | v_4 \rangle (n_{v_4} - n_{v_3}) \langle v_4 v_2 | U | v_3 v_1 \rangle}{\varepsilon_{v_4} - \varepsilon_{v_3} + \omega + i\eta (1 - 2n_{v_3})}. \quad (9)$$

Здесь

$$\langle v_1 v_2 | U | v_1' v_2' \rangle \equiv \langle v_1 v_2 | V | v_1' v_2' \rangle - \langle v_1 v_2 | V | v_2' v_1' \rangle, \quad (10)$$

где  $V \equiv 1/|\vec{r} - \vec{r}'|$  и  $v_i$  — полный набор квантовых чисел, которые характеризуют ХФ одноэлектронное состояние дискретных (или непрерывных) уровней;

$\varepsilon_{v_i}$  — ХФ-энергия такого состояния;

$\eta \rightarrow +0$ ;

$v_i$  — индекс, включающий главное квантовое число (или энергию), угловой момент, его проекцию и проекцию спина электрона;

$n_{v_i}$  — функция, называемая ступенчатой, равна 1 для занятых уровней и 0 — для вакантных состояний.

Дипольные матричные элементы  $D_{l\pm 1}$  получаются путем решения радиальной части уравнения ПСФО, а квадрупольные матричные элементы  $Q_{l\pm 2,0}$  — в результате его решения.

$$\langle v_2 | Q(\omega) | v_1 \rangle = \langle v_2 | \hat{q} | v_1 \rangle + \\ + \sum_{v_3, v_4} \frac{\langle v_3 | Q(\omega) | v_4 \rangle (n_{v_4} - n_{v_3}) \langle v_4 v_2 | U | v_3 v_1 \rangle}{\varepsilon_{v_4} - \varepsilon_{v_3} + \omega + i\eta (1 - 2n_{v_3})}. \quad (11)$$

Здесь в  $r$ -форме имеем  $\hat{q} = r^2 P_2(\cos \theta)$ .

Уравнения (9), (11) решаются численно с помощью процедур, детально рассмотренных в работе [25].

### Влияние оболочки фуллерена C<sub>60</sub>

Начнем с рассмотрения влияния статического потенциала оболочки фуллерена. Эти эффекты вблизи порога фотоионизации могут быть описаны в рамках модели потенциала, именуемого пузырьковым или, несколько более возвышенно, потенциалом "кожуры апельсина". Согласно этой модели для фотоэлектронов с малой энергией реальный статический и неидеально сферический C<sub>60</sub> потенциалы могут быть представлены пузырьковым псевдопотенциалом нулевой толщины [26]:

$$V(r) = -V_0 \delta(r - R). \quad (12)$$

Параметр  $V_0$  определяется требованием, чтобы энергия связи дополнительного электрона в отрицательном ионе C<sub>60</sub><sup>-</sup> была равна наблюдаемой на опыте величине. Добавление потенциала (12) к атомному ХФ-потенциалу приводит к появлению фактора  $F_l(k)$  в амплитуде фотоионизации, который зависит только от момента фотоэлектрона  $k$  и орбитального квантового числа  $l$  [26]:

$$F_l(k) = \cos \tilde{\Delta}_l(k) \left[ 1 - \tan \tilde{\Delta}_l(k) \frac{v_{kl}(R)}{u_{kl}(R)} \right], \quad (13)$$

где  $\tilde{\Delta}_l(k)$  — дополнительные фазовые сдвиги за счет потенциала оболочки фуллерена (12).

Они выражаются следующей формулой:

$$\tan \tilde{\Delta}_l(k) = \frac{u_{kl}^2(R)}{u_{kl}(R)v_{kl}(R) + k/2V_0}.$$

В этих формулах  $u_{kl}(r)$  и  $v_{kl}(r)$  — суть регулярное и нерегулярное решения атомных уравнений ХФ для фотоэлектрона с моментом  $k = \sqrt{2\varepsilon}$ , где  $\varepsilon$  — энергия фотоэлектрона, связанная с энергией фотона соотношением  $\varepsilon = \omega - I_A$ , причем здесь  $I_A$  — потенциал ионизации атома  $A$ .

Используя уравнение (13), можно получить следующие соотношения для амплитуд  $D^{AC(r)}$  и  $Q^{AC(r)}$  фотоионизации эндоэдрала A@C<sub>60</sub> с учетом отражения и рефракции фотоэлектрона статическим потенциалом (12) фуллерена C<sub>60</sub>, который выражен через соответствующие значения для изолированного атома, что соответствует переходам  $nl \rightarrow \varepsilon l'$ :

$$D_{nl,kl'}^{AC(r)}(\omega) = F_{l'}(k) D_{nl,kl'}(\omega),$$

$$Q_{nl,kl'}^{AC(r)}(\omega) = F_{l'}(k) Q_{nl,kl'}(\omega).$$

Для сечения фотоионизации эндоэдрала имеем

$$\sigma_{nl,kl'}^{AC(r)}(\omega) = [F_{l'}(k)]^2 \sigma_{nl,kl'}^A(\omega),$$

где  $\sigma_{nl,kl'}^A(\omega)$  — вклад перехода  $nl \rightarrow \varepsilon l'$  в сечение фотоионизации  $\sigma_{nl}^A(\omega)$  атомной подоболочки  $nl$ .

Теперь обсудим роль поляризации оболочки C<sub>60</sub> под действием потока фотонов [15]. Эффект влияния фуллереновой электронной оболочки на амплитуду атомной поляризации может быть учтен в методе ПСФО при использовании выражения (9). Это приближение вполне подходит для изолированного атома [23]. Разумно предположить, что оно также будет хорошо и для эндоэдрального атома. Символично, что при применении выражения (9) ко всей эндоэдральной системе полная амплитуда электронной фотоионизации "пленного" атома  $D_A$  может быть представлена в виде суммы двух членов:

$$\hat{D}_A = \hat{d}_A + \hat{D}_C \hat{\chi} U_{CA}, \quad (14)$$

где  $\hat{D}_C$  — амплитуда ионизации любого другого электрона, отличного от "A"-электронов;  $\hat{\chi} = 1/(\omega - \hat{H}_{ev}) - 1/(\omega + \hat{H}_{ev})$  — функция распространения возбуждения другого электрона, т. е. рождение пары электрон ( $e$ )-вакансия ( $v$ );

$\hat{H}_{ev}$  — ХФ-гамильтониан этой пары.

Взаимодействие (10) может быть представлено как  $U_{CA} \equiv V_{CAdir} - V_{CAexc}$ , причем  $V_{CAdir}$  и  $V_{CAexc}$  являются операторами прямого и обменного чисто кулоновского взаимодействия между  $C$  и  $A$  электронами.

Формула (14) значительно упрощается, если  $A$ -электроны находятся от центра на значительно меньших расстояниях, чем  $C$ -электроны. Тогда кулоновское взаимодействие выглядит как

$$U_{CA} \approx r_C \cdot r_A / r_C^3, \quad (r_C \gg r_A). \quad (15)$$

где  $r_A$  и  $r_C$  — радиусы оболочек  $A$ -,  $C$ -электронов, соответственно.

Эффект  $C$ -оболочки воспроизводится особенно просто, когда она является внешней, расположенной на значительном удалении от внутренней и внешней подоболочек атома  $A$ . Тогда вполне законно можно пренебречь обменным  $A$ — $C$ -взаимодействием и представить  $U_{AC}$  в виде (15), что

сводит выражение (14) к алгебраическому уравнению вместо операторного.

В результате  $\hat{D}_C \hat{\chi} U_{CA}$  представляется следующим выражением:

$$\left[ 2 \sum_{\text{evexit}, C} \omega_{ev} D_{ev}(\omega) (\omega^2 - \omega_{ev}^2)^{-1} d_{ev} \right] / \bar{r}_C^3 \equiv \\ \equiv -\alpha_C(\omega) / \bar{r}_C^3.$$

Здесь суммирование по  $\text{evexit}, C$  проводится по всем электрон-дырочным возбуждениям рассматриваемой оболочки. Несколько более сложные возбуждения включены в амплитуду  $D_{ev}(\omega)$ , а  $\bar{r}_C$  — является средним радиусом  $C$ -оболочки, который совпадает с радиусом фуллера  $R_C$ , поскольку оболочка  $C_{60}$  достаточно тонка.

Таким образом, вместо уравнения (14) действует следующая формула из работы [15]:

$$D_A(\omega) \equiv d_A \left( 1 - \frac{\alpha_C(\omega)}{R_C^3} \right).$$

Амплитуда  $D_{nl, \varepsilon l'}^{A@C}(\omega)$  фотоионизации эндоэдрального атома для перехода  $nl \rightarrow \varepsilon l'$  с учетом всех существенных атомных корреляций, принятых во внимание, может быть представлена следующей формулой [15]:

$$D_{nl, \varepsilon l'}^{A@C}(\omega) \equiv F_{l'}(k) \left( 1 - \frac{\alpha_C^d(\omega)}{R_C^3} \right) \times \\ \times D_{nl, \varepsilon l'}^A(\omega) \equiv F_{l'}(k) G^d(\omega) D_{nl, \varepsilon l'}^A(\omega),$$

где  $\alpha_C^d(\omega)$  — дипольная динамическая поляризуемость  $C_{60}$ ;

$R_C$  — радиус фуллера;

$D_{nl, \varepsilon l'}^A(\omega)$  — учитывает все электронные корреляции в плененном атоме.

Для квадрупольной амплитуды можно установить, отталкиваясь от выражения (11), подобное же выражение:

$$Q_{nl, \varepsilon l'}^{A@C}(\omega) \equiv F_{l'}(k) \left( 1 - \frac{\alpha_C^q(\omega)}{R_C^5} \right) Q_{nl, \varepsilon l'}^A(\omega) \equiv \\ \equiv F_{l'}(k) G^q(\omega) Q_{nl, \varepsilon l'}^A(\omega),$$

где  $\alpha_C^q(\omega)$  — квадрупольная динамическая поляризуемость  $C_{60}$ .

Факторы  $G^{d,q}(\omega)$  являются комплексными числами, которые выражаем как

$$G^{d,q}(\omega) = \tilde{G}^{d,q}(\omega) \exp[i\eta^{d,q}(\omega)], \quad (16)$$

где  $\tilde{G}^{d,q}(\omega)$  — соответствующие абсолютные значения (модули).

Используя соотношение между мнимой частью поляризуемости и дипольным сечением фотопоглощения  $\sigma_C^d(\omega) - \text{Im} \alpha_C^d(\omega) = c \sigma_C^d(\omega) / 4\pi\omega$ , можно определить поляризуемость оболочки  $C_{60}$ . Хотя эксперименты [27] не дают абсолютных значений  $\sigma_C^d(\omega)$ , а лишь относительные, они могут быть надежно оценены при использовании различных процедур нормирования на основе правила сумм:  $(c/2\pi^2) \int_{I_C}^{\infty} \sigma_C^d(\omega) d\omega = N$ , где  $N$  равно числу обобществленных электронов в фуллере, а именно, 240 для  $C_{60}$ . Реальная часть поляризуемости связана с ее мнимой частью (и с сечением фотопоглощения) дисперсионным соотношением

$$\text{Re} \alpha_C^d(\omega) = \frac{c}{2\pi^2} \int_{I_C}^{\infty} \frac{\sigma_C^d(\omega') d\omega'}{\omega^2 - \omega'^2}, \quad (17)$$

где  $I_C$  — потенциал ионизации  $C_{60}$ .

Равенство  $\text{Im} \alpha_C^q(\omega) = c \sigma_C^q(\omega) / 4\pi\omega$  и квадрупольное дисперсионное соотношение типа (17) справедливы. Но квадрупольное сечение фотопоглощения настолько мало, что едва ли может быть получено экспериментально.

Заметим, что предполагая сильное неравенство  $R_C \gg r_A$  ( $r_A$  — радиус атома), формулы (14) и (15) более точны, чем те, которые установлены в рамках метода ПСФО для всего эндоэдрала  $A@C_n$ . Это очень важно, так как канал “один электрон — одна вакансия”, который только и принимается во внимание в методе ПСФО, не всегда является доминирующим в сечении фотопоглощения фуллера и, соответственно, в определении его поляризуемости.

С учетом амплитуды  $\beta_n(\omega)$  имеем выражение для сечения

$$\sigma_{nl, \varepsilon l'}^{A@C}(\omega) = [F_{l'}(\omega)]^2 \left| 1 - \frac{\alpha_C^d(\omega)}{R_C^3} \right|^2 \times \\ \times \sigma_{nl, \varepsilon l'}^A(\omega) \equiv [F_{l'}(\omega)]^2 S(\omega) \sigma_{nl, \varepsilon l'}^A(\omega),$$

где  $S(\omega) = [\tilde{G}^d(\omega)]^2$  — параметр усиления излучения.

Используя амплитуды фотоионизации эндоэдрала, а также выражения (4)—(6) и выполняя подстановки (6), (7), получаем сечения для  $NG@C_{60}$  и параметры угловой анизотропии.

В процессе расчета параметра анизотропии косинусы разности атомных фаз  $\cos(\delta_l - \delta_{l'})$  в формулах (4) — (6) замещаются вначале выражениями  $\cos(\delta_l + \Delta_l - \delta_{l'} - \Delta_{l'})$ . Как результат, имеем выражение для дипольного параметра угловой анизотропии (4) с использованием (2):

$$\beta_{nl}(\omega) = \frac{1}{(2l+1)[(l+1)F_{l+1}^2 \tilde{D}_{l+1}^2 + lF_{l-1}^2 \tilde{D}_{l-1}^2]} \times \\ \times \left[ (l+1)(l+2)F_{l+1}^2 \tilde{D}_{l+1}^2 + l(l-1)F_{l-1}^2 \tilde{D}_{l-1}^2 - \right. \\ \left. - 6l(l+1)F_{l+1}F_{l-1}\tilde{D}_{l+1}\tilde{D}_{l-1} \cos(\tilde{\delta}_{l+1} - \tilde{\delta}_{l-1}) \right], \quad (18)$$

где  $\tilde{\delta}_{l'} = \delta_{l'} + \Delta_{l'}$  (8).

Естественно, дипольный параметр  $\beta_{nl}(\omega)$  не подвержен воздействию факторов  $G^d(\omega)$ , которые изменяются одинаковым образом в числителе и знаменателе выражения (18).

Ситуация с недипольными параметрами существенно отлична, так как  $G^d(\omega) \neq G^q(\omega)$ . Из выражения (3), а также используя соотношения (6) — (8), получаем следующие выражения для недипольных параметров угловой анизотропии:

$$\eta_{nl}(\omega) = -\frac{3k\tilde{G}^q(\omega)}{\tilde{G}^d(\omega)[(l+1)F_{l+1}^2 \tilde{D}_{l+1}^2 + lF_{l-1}^2 \tilde{D}_{l-1}^2]} \times \\ \times \left\{ \frac{(l+1)(l+2)}{(2l+1)(2l+3)} F_{l+2}\tilde{Q}_{l+2} \left[ 5lF_{l-1}\tilde{D}_{l-1}d_{l-1} \cos(\tilde{\delta}_{l+2} - \tilde{\delta}_{l-1}) - \right. \right. \\ \left. \left. - (l+3)F_{l+1}\tilde{D}_{l+1} \cos(\tilde{\delta}_{l+2} - \tilde{\delta}_{l-1}) \right] - \frac{(l-1)l}{(2l+1)(2l+1)} \times \right. \\ \times F_{l-2}\tilde{Q}_{l-2} \left[ 5(l+1)F_{l+1}\tilde{D}_{l+1} \cos(\tilde{\delta}_{l-2} - \tilde{\delta}_{l+1}) - (l-2) \times \right. \\ \left. \times \tilde{F}_{l-1}\tilde{D}_{l-1} \cos(\tilde{\delta}_{l-2} - \tilde{\delta}_{l-1}) \right] + 2 \frac{l(l+1)F_l\tilde{Q}_l}{(2l-1)(2l+3)} \times \\ \left. \times \left[ (l+2)F_{l+1}\tilde{D}_{l+1}\tilde{D}_{l+1} \cos(\tilde{\delta}_l - \tilde{\delta}_{l+1}) - \right. \right. \\ \left. \left. - (l-1)F_{l-1}\tilde{D}_{l-1}\tilde{D}_{l-1} \cos(\tilde{\delta}_l - \tilde{\delta}_{l-1}) \right] \right\},$$

где  $\tilde{\delta}_{l\pm 2,0} = \tilde{\delta}_{l\pm 2,0} + \eta^q$  и  $\tilde{\delta}_{l\pm 1} = \tilde{\delta}_{l\pm 1} + \eta^d$  (см. (16)).

### Результаты расчетов

Параметры фуллерена  $C_{60}$  в данных расчетах были приняты точно такими же, как и в предыдущих работах, например в [15]:  $R = 6,639$  и  $V_0 = 0,443$ . Для этого радиуса и толщины оболочки  $C_{60}$ , равной 3, наше приближение хорошо оправдывается для энергий фотоэлектронов порядка 2—3 ат. ед. Однако для достижения полноты и понимания тенденций мы также представляем данные и для более высоких энергий.

На рис. 1 представлены параметр усиления излучения  $S(\omega)$  (12), абсолютное значение его амплитуды  $\tilde{G}^d(\omega) \equiv |G(\omega)|$  и фаза  $\eta^d \equiv \arg G(\omega)$ .

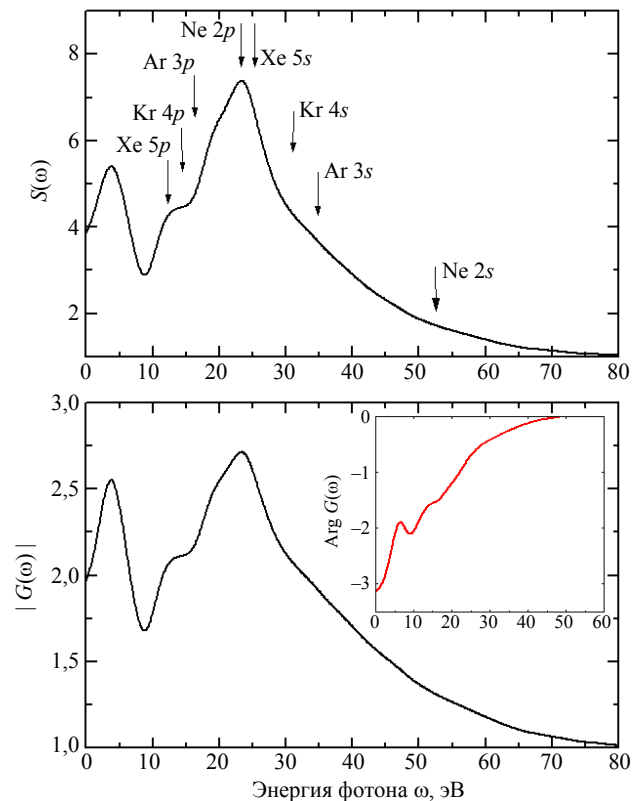


Рис. 1. Параметр усиления излучения  $S(\omega)$ , абсолютное значение его амплитуды  $\tilde{G}^d(\omega) \equiv |G(\omega)|$  и фаза  $\eta^d \equiv \arg G(\omega)$ .

Стрелки указывают положения порогов соответствующих внешней  $np$  и субвалентной  $ns$  подоболочек

Значения порогов ионизации для  $np$  и  $ns$  в Ne, Ar, Kr и Xe существенно различаются, однако учет  $S(\omega)$  резко увеличивает все сечения, кроме сечения  $2s$  для Ne.

Во всех рассмотренных случаях влияние оболочки фуллерена на фотоионизацию "запертого" атома достаточно заметно. Бросаются в глаза осцилляции, возникающие благодаря отражению фотоэлектронов оболочкой фуллерена, описываемой фактором  $F_{l'}(\omega)$ . Влияние  $S(\omega)$  также достаточно велико.

Хотя расчеты выполнены для всех благородных газов, кроме Ne, на рис. 2,  $a-g$  отображены данные по Ar для оболочек  $3p$ ,  $3s$  и по Xe —  $5p$ ,  $5s$ , дающие представление об общей ситуации. На рис. 2,  $a, b$  видно, что в сечениях фотоионизации внешних оболочек появились мощные резонансные структуры, которые названы гигантскими эндодральными резонансами. Примечательно, что сечения фотоионизации достигают величин около 1000 Мб, что в 20—30 раз больше, чем для изолированных атомов, и соответствующее правило

сумм в резонансной области достигает 25, т. е. превышает атомную величину в 4 раза (6 — для  $np$ -подоболочки). Влияние оболочки фуллерена

$C_{60}$  на параметры угловой анизотропии относительно слабее, но осцилляции благодаря отражению фотоэлектронов отчетливо видны.

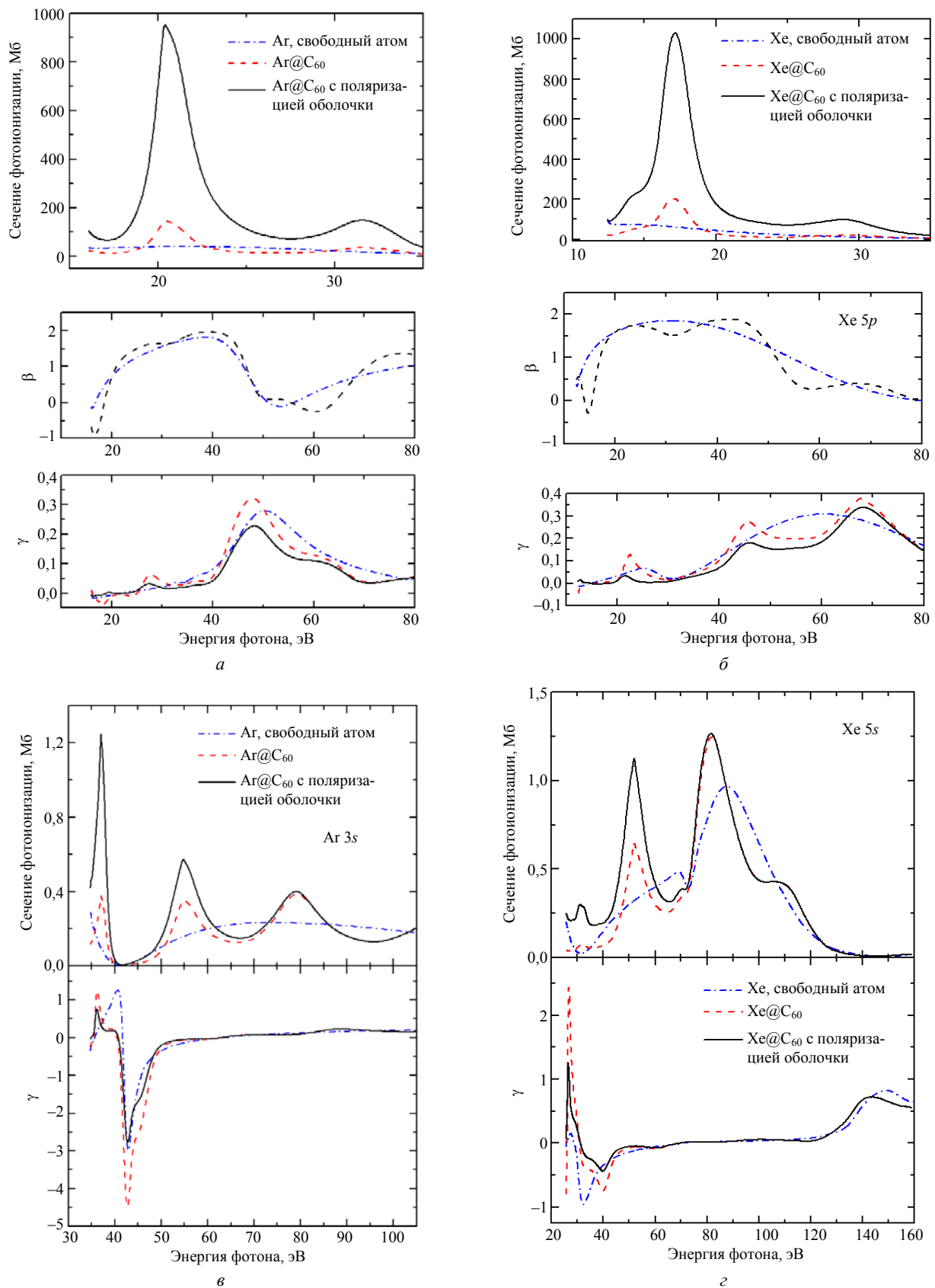


Рис. 2. Сечения фотоионизации:

$a$  — Ag и параметры угловой анизотропии, дипольной  $\beta$  и недипольной  $\gamma$ , для  $3p$ -электронов в Ag@C<sub>60</sub>;  $b$  — Xe и параметры угловой анизотропии, дипольной  $\beta$  и недипольной  $\gamma$ , для  $5p$ -электронов в Xe@C<sub>60</sub>;  $c$  —  $3s$ -электронов в Ag@C<sub>60</sub> и соответствующий недипольный  $\gamma$  параметр угловой анизотропии;  $z$  —  $5s$ -электронов в Xe@C<sub>60</sub> и соответствующий недипольный  $\gamma$  параметр угловой анизотропии;

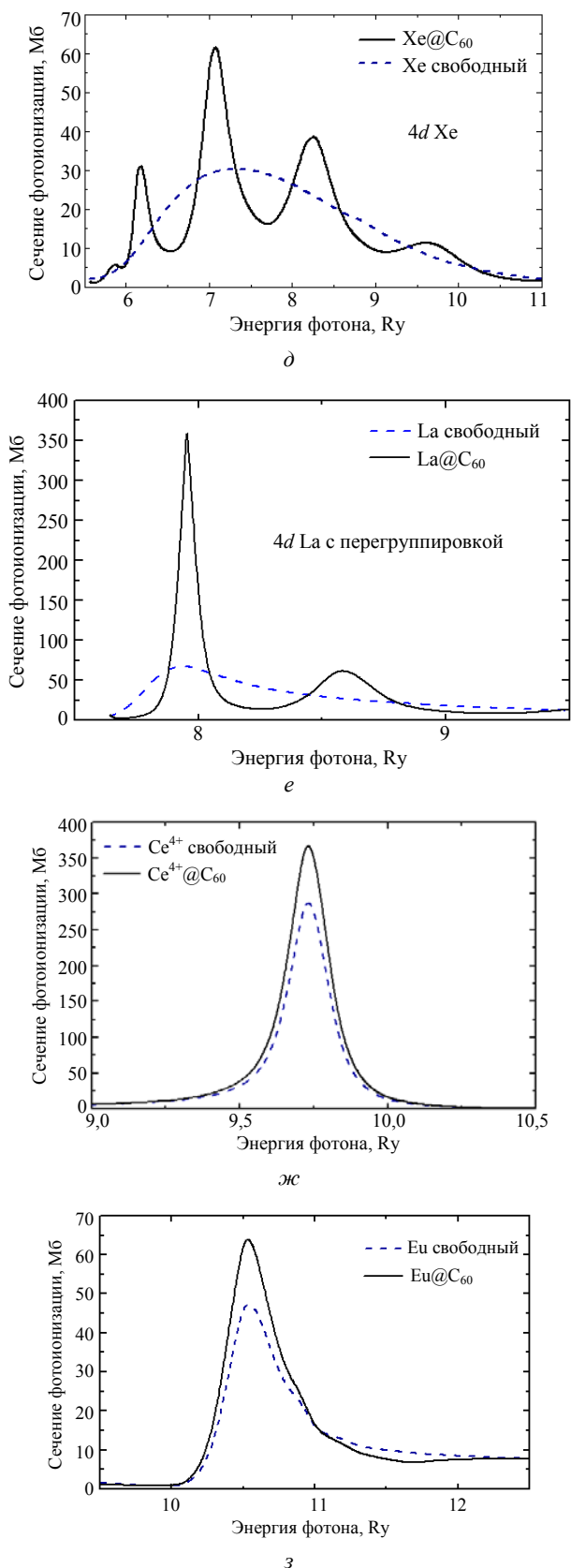


Рис. 2. Окончание.

*d* — 4*d*-электронов Xe и Xe@C<sub>60</sub> [28]; *e* — 4*d*-электронов в La и La@C<sub>60</sub>; *ж* — 4*d*-электронов в Ce<sup>4+</sup> и Ce<sup>4+</sup>@C<sub>60</sub>; *з* — 4*d*-электронов в Eu и Eu@C<sub>60</sub>

Эффекты влияния  $S(\omega)$  и отражения фотоэлектронов на субвалентные подоболочки проиллюст-

рированы на рис. 2, *в*, *з*. Модификация параметров фотоионизации *ns*-подоболочки достаточно хорошо видна, хотя и не такая большая, как в случае для *np*-оболочки.

Как уже было сказано в работе [28], на рис. 2, *д* изображена оболочка C<sub>60</sub>, которая благодаря отражению фотоэлектронов разрушает атомный гигантский резонанс для 4*d*-подоболочки. При соответствующих энергиях фотонов роль  $S(\omega)$ , как видно из рис. 1, совершенно незначительна. Предсказание [28] было проверено в работе [29], но вместо эндодрала Xe@C<sub>60</sub> была выбрана молекула Ce@C<sub>82</sub>. Никакой структуры, подобно изображенной на рис. 2, *д*, не было найдено. Авторы объясняют это тем, что в атоме Ce (согласно работе [29], внутри C<sub>60</sub> он преобразуется в ион Ce<sup>3+</sup>) фотоэлектроны очень быстрые, возникая от распада 4*d*-4*f* дискретных возбуждений в непрерывный спектр внешней оболочки. Эта гипотеза была проверена расчетом сечений фотоионизации для последовательности эндодралов от Xe@C<sub>60</sub> до Eu@C<sub>60</sub>. Результаты представлены на рис. 2, *д*—*з*, подтверждая гипотезу: в La@C<sub>60</sub> роль фуллера также сильна, как и в Xe@C<sub>60</sub>, тогда как в Ce<sup>4+</sup>@C<sub>60</sub> и La@C<sub>60</sub> никаких новых структур не появляется.

### Заключение

Авторы предсказали существование гигантских эндодральных резонансов, которые возникают вследствие сильного статического и динамического воздействий фуллера на атом, "пленный" внутри фуллера, а также сильные интерференционные эффекты в фотоионизации субвалентных оболочек. Было показано, что фуллереновая оболочка существенно модифицирует параметры угловой анизотропии. В зависимости от скорости фотоэлектрона атомный гигантский резонанс или разрушается, как в случае Xe@C<sub>60</sub>, или остается неизменным, как в случае La@C<sub>60</sub>.

В данной статье в качестве фуллера рассмотрен только C<sub>60</sub>. Как уже было упомянуто во введении, представляло бы интерес проанализировать изменение сечения фотоионизации, помимо C<sub>60</sub>, также и другими фуллеренами, к примеру C<sub>70</sub>, C<sub>76</sub>, C<sub>82</sub>, C<sub>87</sub>, или так называемыми фуллереновыми "луковицами". Сейчас неизвестны формы и сечения фотоионизации и положение атомов, "пленных" внутри этих фуллеренов. Однако чтобы почувствовать влияние оболочки фуллера на фотоионизацию атомов благородных газов, можно соответствующим образом использовать результаты для C<sub>60</sub> путем масштабирования их к другим радиусам, к другим числам обобществленных электронов и т. д. Так как эффекты радиационного усиления и осцилляций благодаря отражению чув-

ствительны к величине радиуса, потенциалу фуллерена и числу электронов в нем, можно ожидать значительных отклонений от представленных выше результатов.

Важно иметь в виду, что атомы, находясь в плененном состоянии, могут быть ионизованы. Электроны в этом случае идут к фуллереновой оболочке, которая из нейтральной поверхности становится заряженной. Это не было принято во внимание в нашем рассмотрении  $Ce^{4+}@C_{60}$ . Поверхностный же заряд требует определенной модификации процесса учета отражения фотоэлектрона оболочкой фуллерена.

#### Литература

1. Pushka M. J., Niemenen R. M.// Phys. Rev. B. 1993. V. 47. P. 1181.
2. Wendin G., Wastberg B.// Ibid. V. 48. P. 14764.
3. Wang L. S., Alford J. M., Chai Y., Diener M., Smalley R. E.// Z. Phys. D. 1993. V. 26. P. 297.
4. Decleva P., De Alti G., Stener M.// J. Phys. B. 1999. V. 32. P. 4523.
5. Connerade J.-P., Dolmatov V. K., Manson S. T.// Ibid. 2000. V. 33. P. 2279.
6. Connerade J.-P., Dolmatov V. K., Manson S. T.// Ibid. P. L275.
7. Amusia M. Ya., Ivanov V. K., Cherepkov N. A., Chernysheva L. V.// Phys. Lett. A. 1972. V. 40. No 5. P. 361.
8. Amusia M. Ya., Cherepkov N. A.// Case Studies in Atomic Physics. 1975. V. 5. No 2. P. 47—179.
9. Samson J. A. R., Gardner J. L.// Phys. Rev. Lett. 1974. P. 33. P. 671.
10. Kjeldsen H., Andersen P., Folkmann F., Knudsen H., Kristensen B., West J. B., Andersen T.// Phys. Rev. A 2000. V. 62. P. 020702(R).
11. Koizumi K. et al.// Phys. Scr. 1977. V. 73. P. 131.
12. Baltenkov A. S.// Phys. Lett. A. 1999. V. 254. P. 203; J. Phys. B. 1999. V. 32. P. 2475.
13. Amusia M. Ya., Baltenkov A. S., Dolmatov V. K., Manson S. T., Msezane A. Z.// Phys. Rev. A. 2004. V. 70. P. 023201.
14. Amusia M. Ya., Baltenkov A. S., Becker U.// Ibid. 2000. V. 62. P. 012701.
15. Amusia M. Ya., Baltenkov A. S.// Ibid. 2006. V. 73. P. 062723.
16. Amusia M. Ya., Baltenkov A. S.// Phys. Lett. A. 2006. V. 360. P. 294—298.
17. Амусья М. Я., Балтенков А. С., Чернышева Л. В.// Письма в ЖЭТФ. 2008. Т. 87. №. 4. С. 230—233. <http://arxiv.org/abs/0707.4404>.
18. Амусья М. Я., Балтенков А. С., Чернышева Л. В.// ЖЭТФ. 2008. Т. 134. Вып 2 (8). С. 1—10. <http://arxiv.org/abs/0710.3910>
19. Amusia M. Ya., Baltenkov A. S., Chernysheva L. V.// J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 2008. V. 6. No. 1. P. 14—25. <http://arxiv.org/abs/0710.4429>.
20. Amusia M. Ya., Baltenkov A. S., Chernysheva L. V.// JETP Letters. 2009. Submitted. <http://arxiv.org/abs/0805.1934>.
21. Cooper J. W.// Phys. Rev. A. 1990. V. 42. P. 6942; 1992. V. 45. P. 3362; 1993. V. 47. P. 1841.
22. Amusia M. Ya., Arifov P. U., Baltenkov A. S., Grinberg A. A., Shapiro S. G.// Phys. Lett. 1974. V. 47A. P. 66.
23. Amusia M. Ya. Atomic Photoeffect. — New York. — London: Plenum Press, 1990.
24. Amusia M. Ya., Chernysheva L. V. Computation of Atomic Processes. — Bristol. — Philadelphia: “Adam Hilger” Institute of Physics Publishing, 1997.
25. Amusia M. Ya., Baltenkov A. S., Chernysheva L. V., Felfli Z., Msezane A. Z.// Phys. Rev. A. 2001. V. 63. P. 052506.
26. Amusia M. Ya., Baltenkov A. S., Dolmatov V. K., Manson S. T., Msezane A. Z.// Ibid. 2004. V. 70. P. 023201.
27. Berkowitz J.// J. Chem. Phys. 1999. V. 111. P. 1446.
28. Amusia M. Ya., Baltenkov A. S., Chernysheva L. V., Felfli Z., Msezane A. Z.// J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 2005. V. 38. P. L169—73.
29. Muller A., Schippers S., Phaneuf R. A., Habibi M., Esteves D., Wang J. C., Kilcoyne A. L. D., Aguilar A., Yang S., Dunsch L.// Journal of Physics: Conference Series. 2007. V. 88. P. 012038.

Статья поступила в редакцию 21 февраля 2009 г.

## Endohedral resonances: modification of atomic photoionization by the fullerenes shell

M. Ya. Amusia

Racah Institute of Physics, the Hebrew University, Jerusalem, Israel

E-mail: amusia@vms.huji.ac.il

L. V. Chernysheva

Ioffe Physical-Technical Institute, St.-Petersburg, Russia

*We discuss the complicated resonance structure of the endohedral atom photoionization cross section. Very strong enhancement and interference patterns in the photoionization cross-section of the valent and subvalent subshells of noble gas endohedral atoms  $A@C_{60}$  are demonstrated. It is shown also that the atomic Giant resonance can be either completely destroyed or remains almost untouched depending on the velocity of photoelectrons that are emitted in the resonance's decay process. These effects are results of dynamic modification of the incoming beam of radiation due to polarization of the fullerenes electron shell and reflection of photoelectrons by the fullerenes shell static potential. We have considered the outer  $np$ - and subvalent  $ns$ -subshells for Ne, Ar, Kr and Xe noble gas atoms. The modification of the Giant resonances are considered for a whole sequence of endohedrals with atoms and ions Xe, Ba, La, ,  $Ce^+$ ,  $Ce^{+4}$ , Eu. The polarization of the fullerene shell*

---

*is expressed via the total photoabsorption cross section. The photoelectron reflection from the static potential is taken into account in the frame of the so-called bubble potential that is a spherical  $\delta$ -type potential.*

PACS 31.25.-v; 32.80.-t; 32.80.Fb