

## Фотоионизация молекулярных эндоэдралов

М. Я. Амусья<sup>+\*1)</sup>, Л. В. Чернышева\*, С. К. Семенов<sup>×</sup>

<sup>+</sup>Институт физики им. Рака, Еврейский университет, 91904 Иерусалим, Израиль

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

<sup>×</sup>Санкт-Петербургский государственный университет аэрокосмического приборостроения, 190000 С.-Петербург, Россия

Поступила в редакцию 26 мая 2019 г.

После переработки 26 мая 2019 г.

Принята к публикации 29 мая 2019 г.

Мы вычисляем сечение фотоионизации молекулярного эндоэдрала, которое обозначим как  $M@C_N$ . Мы ограничимся двухатомными молекулами. Рассмотрение гораздо сложнее, чем для атомных эндоэдралов, потому что система даже для почти сферической оболочки  $C_N$  имеет только цилиндрическую, а не сферическую симметрию. С другой стороны, эндоэдрал  $M@C_N$  более интересен, поскольку межэлектронное взаимодействие в молекулах относительно сильнее, чем в аналогичных атомах. Мы представляем здесь результаты расчетов молекулярного водорода  $H_2$ , находящегося внутри почти сферического фуллерена  $C_{60}-H_2@C_{60}$ . Для сравнения проведем расчеты и для атомного эндоэдрала  $He@C_{60}$ . Результаты получены как в одноэлектронном приближении Хартри–Фока, так и с учетом многоэлектронных корреляций в рамках так называемого приближения случайных фаз с обменом. Наличие оболочки фуллеренов приводит к заметным колебаниям осцилляциями в сечении фотоионизации эндоэдрала. Роль межэлектронных корреляций становится ясной при сравнении результатов Хартри–Фока и приближения случайных фаз с обменом для  $H_2@C_{60}$  и  $He@C_{60}$ , с одной стороны, с результатами для  $H_2$  и  $He$ , с другой.

DOI: 10.1134/S0370274X19140030

1. Здесь мы исследуем фотоионизацию молекулярного эндоэдрального элемента  $M@C_N$ , состоящего из молекулы  $M$ , заключенной в фуллерен  $C_N$ , состоящий из  $N$  атомов углерода  $C$ . Существуют многочисленные исследования фотоионизации атомных эндоэдралов  $A@C_N$ , в основном теоретические, но также несколько экспериментальных (см. [1–4] и ссылки в них). Теоретические исследования включают расчеты не только абсолютного сечения, но и углового распределения фотоэлектронов и спиновой поляризации. Расчеты проводились в рамках различных аппроксимаций, начиная с очень грубых, до довольно сложных и потенциально точных. Однако, насколько нам известно, нет исследований фотоионизации  $M@C_N$ , тогда как существование таких эндоэдралов продемонстрировано.

Система  $M@C_N$  в принципе гораздо сложнее атомного эндоэдрала  $A@C_N$ , но в то же время более интересна. Интерес представляет значительно более сложная, чем у атома, электронная структура молекулы, и наличие внутренних степеней свободы, таких как колебательная и вращательная, которых нет у атомов. Молекулярная фотоионизация представля-

ет особый интерес, поскольку фотоэлектрон может прийти к точке наблюдения разными способами и после эмиссии разными атомами молекулы. Будучи относительно легко деформируемыми, молекулы могут изменять свою форму под действием оболочки  $C_N$ . В молекулах относительная роль межэлектронного взаимодействия больше, чем даже в тяжелых атомах, так как они более слабо связаны и общий положительный заряд молекулы распределяется между несколькими ядрами.

Однако несферическая молекулярная форма, которая есть результат многоцентрового расположения ядер, делает вычисления молекулярной фотоионизации намного более сложным, чем вычисления атомной фотоионизации. Для изолированных атомов в качестве одноэлектронного подхода обычно используется приближение Хартри–Фока (HF – Hartree–Fock). Межэлектронные корреляции там учитываются в рамках приближения случайных фаз с обменом (RPAE – Random Phase Approximation with Exchange), что является достаточно точным подходом. Потеря сферической симметрии уже для простых двухатомных молекул приводит к тому, что даже HF, не говоря уже о RPAE, становится гораздо более сложным. Вот почему стало возможным при-

<sup>1)</sup>e-mail: amusia@vms.huji.ac.il

менять HF, а затем RPAE для исследований фотоионизации только двухатомных молекул, пренебрегая молекулярными колебаниями и вращением [5, 6]. Эти ограничения сохраняют осевую симметрию, и, в случае одинаковых атомов, симметрию отражения. Чтобы сделать расчеты возможными, необходимо пренебречь колебательными и вращательными степенями свободы.

Все эти ограничения мы используем в этом Письме, рассматривая в качестве объекта фотоионизации двухатомную молекулу и в качестве конкретного примера самую простую из них – молекулу водорода  $H_2$ , заключенную в почти идеально сферический фуллерен  $C_{60}$ , образуя таким образом молекулярный эндоэдрал  $H_2@C_{60}$ . В качестве эталона для сравнения выберем атомный эндоэдрал  $He@C_{60}$ . Результаты для сечения фотоионизации He мы берем из [7], а для  $H_2$  из [5, 8]. Мы проводим все расчеты в приближении HF и RPAE. Мы предполагаем, что спин-орбитальное взаимодействие несущественно, поэтому спиновые и координатные перемешивания могут быть легко разделены. Эндоэдрал  $C_{60}$  представлен сферически-симметричным потенциалом прямоугольной ямы  $W(r)$  и фактором  $G(\omega)$ , который зависит от энергии фотона<sup>2)</sup>  $\omega$ , и учитывает дипольную поляризацию фуллерена  $C_{60}$  входящим пучком фотонов [7, 8].

2. Как было показано в [5, 9], наиболее подходящими для исследования молекул, состоящих из двух атомов, являются сферические координаты  $(\xi, \eta, \varphi)$ , которые заменяют обычные линейные координаты  $x, y$  и  $z$  и сферические координаты  $R, \theta, \varphi$ :

$$\begin{aligned} x &= R(\xi^2 - 1)^{1/2}(1 - \eta^2)^{1/2} \cos \varphi, \\ y &= R(\xi^2 - 1)^{1/2}(1 - \eta^2)^{1/2} \sin \varphi, \quad z = R\xi\eta, \end{aligned} \quad (1)$$

где  $R = D/2$  и  $D$  – межатомное расстояние в молекуле.

Общая форма уравнений HF и RPAE такая же, как для атомов. Однако атомные одноэлектронные волновые функции должны быть заменены молекулярными волновыми функциями. Основная трудность вычислений связана с тем, что угловой момент электрона больше не является хорошим квантовым числом. Удобно представить молекулярные HF одноэлектронные волновые функции  $\varphi_i(\mathbf{r})$  состояния  $i$ , которое имеет определенную заданную проекцию уг-

лового момента  $m_i$  на молекулярную ось, в виде разложения [5, 9]

$$\varphi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\lambda=|m_i|}^L P_{i\lambda}(\xi) Y_{\lambda m_i}(\eta, \varphi). \quad (2)$$

Здесь  $P_{i\lambda}(\xi)$  – аналог обычной радиальной функции, а  $Y_{\lambda m_i}(\eta, \varphi)$  есть сферическая гармоника. Максимальный угловой момент  $L$  разложения определяется в ходе расчетов. Уравнения HF для двухатомной молекулы имеют следующий вид [8, 9]:

$$\begin{aligned} & \left[ \frac{d}{d\xi}(\xi^2 - 1) \frac{d}{d\xi} - \frac{m_i^2}{\xi^2 - 1} - \lambda(\lambda + 1) + 2R(Z_1 + Z_2)\xi + \right. \\ & \left. + W(\xi^2 + \eta^2) + \varepsilon_i \frac{R^2}{2}(\xi^2 - d_{\lambda\lambda}^i) \right] P_{i\lambda}(\xi) - \\ & - \frac{R^2}{2} \sum_k P_{ik}(\xi) \sum_{j=1}^N (2 - \delta_{ji}) \times \\ & \times \sum_{\lambda'} Z_{jj,\lambda'}(\xi) [\xi^2 A_{0,m_i,m_i}^{\lambda',k,\lambda} - B_{0,m_i,m_i}^{\lambda',k,\lambda}] + \frac{R^2}{2} \times \\ & \times \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq i)}}^N \sum_{k'} P_{ik'}(\xi) \sum_{\lambda'} Z_{ij,\lambda'}(\xi) [\xi^2 A_{m_{ij},m_j,m_i}^{\lambda',k',\lambda} - B_{m_{ij},m_j,m_i}^{\lambda',k',\lambda}] = \\ & = \varepsilon_i \frac{R^2}{2} \sum_{k \neq \lambda} d_{\lambda k}^i P_{ik}(\xi) - 2R(Z_2 - Z_1) \sum_k c_{\lambda k}^i P_{ik}(\xi); \\ & m_{ij} \equiv m_i - m_j, \quad \lambda = |m_i|, \dots, L. \end{aligned} \quad (3)$$

Здесь использованы обозначения,

$$c_{\lambda\lambda'}^i = \iint Y_{\lambda m_i}(\eta, \phi) \eta Y_{\lambda' m_i}^*(\eta, \psi) d\eta d\phi,$$

$$d_{\lambda\lambda'}^i = \iint Y_{\lambda m_i}(\eta, \phi) \eta^2 Y_{\lambda' m_i}^*(\eta, \phi) d\eta d\phi,$$

$$A_{m,m',m''}^{l,l',l''} = \iint Y_{l,m} Y_{l',m'} Y_{l'',m''}^* d\eta d\varphi,$$

$$B_{m,m',m''}^{l,l',l''} = \iint Y_{l,m} Y_{l',m'} Y_{l'',m''}^* \eta^2 d\eta d\varphi.$$

В (3)  $Z_1$  и  $Z_2$  – ядерные заряды атомов 1 и 2, составляющих двухатомную молекулу.

Функции  $Z_{ij,\lambda'}(\xi)$  определяются следующим уравнением [8]:

$$\begin{aligned} & \left[ \frac{d}{d\xi}(\xi^2 - 1) \frac{d}{d\xi} - \frac{m^2}{\xi^2 - 1} - \lambda(\lambda + 1) \right] Z_{ij,\lambda}(\xi) = \\ & = -\pi R^2 (-1)^m \sum_{k,k'} P_{i,k}(\xi) P_{j,k'}(\xi) \times \end{aligned}$$

<sup>2)</sup>В статье используется атомная система единиц  $e = m = \hbar = 1$ , где  $e, m$  есть заряд и масса электрона, а  $\hbar$  – постоянная Планка.

$$\times (\xi^2 A_{m_j, -m_i, m}^{k', k, \lambda} - B_{m_j, -m_i, m}^{k', k, \lambda}), \quad \lambda = 1 \div L. \quad (4)$$

Подобные, но не идентичные уравнения (с параметрами ортогонализации одноэлектронных функций) определяют возбужденные состояния и волновые функции непрерывного спектра  $P_{f\lambda}(\xi)$  [8].

Операторы фотон-электронного взаимодействия в так называемой форме “длины” задаются следующими соотношениями:

$$d_{\pm 1}^L = \frac{R_z}{2} \sqrt{\frac{4\pi}{3}} (\xi^2 - 1)^{1/2} Y_{1, \pm 1}(\eta, \varphi), \quad d_0^L = \frac{R_z}{2} \xi \eta. \quad (5)$$

В форме “скорости” оператор  $d_{\mu}^V$  определяют гораздо более сложные соотношения.

Уравнение RPAE для амплитуды фотоионизации аналогично атомному и соответствует заданной проекции дипольного оператора  $\mu = \pm 0$ :

$$\begin{aligned} \langle \nu | D_{\mu}(\omega) | i \rangle &= \langle \nu | d_{\mu} | i \rangle + \\ &+ \sum_{i' < F} \sum_{\nu' > F} \left[ \frac{\langle \nu' | D_{\mu}(\omega) | i' \rangle \langle i', \nu | U | \nu', i \rangle}{\omega - \varepsilon'_f + \varepsilon'_i + i\delta} - \right. \\ &\left. - \frac{\langle i' | D_{\mu}(\omega) | \nu' \rangle \langle \nu', \nu | U | i', i \rangle}{\omega + \varepsilon'_f - \varepsilon'_i} \right]. \end{aligned} \quad (6)$$

Здесь  $\langle i', \nu | U | \nu', i \rangle \equiv \langle i', \nu | |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^{-1} | \nu', i - i, \nu' \rangle$ ,  $\nu$  обозначает множество  $\nu \equiv \lambda_f, m_f, \varepsilon_f$ , а  $i \equiv m_i, \varepsilon_i$ .

Следующие соотношения определяют вклад в абсолютное сечение фотоионизации молекулы за счет перехода  $i \rightarrow \varepsilon$ , в атомных единицах и мегабарнах (Mb), соответственно [7]:

$$\begin{aligned} \sigma_{\nu i}(\omega_{\nu i}) &= \frac{4\pi^2 \alpha a_0^2}{3} \omega_{\nu i} \sum_{\mu} |\langle \nu | D_{\mu}(\omega_{\nu i}) | i \rangle|^2 \cong \\ &\cong 2.689 \cdot \omega_{\nu i} \sum_{\mu} |\langle \nu | D_{\mu}(\omega_{\nu i}) | i \rangle|^2, \\ \omega_{\nu i} &\equiv \varepsilon_{\nu} - \varepsilon_i. \end{aligned} \quad (7)$$

Как было показано в [10], предполагая, что радиус фуллеренов  $R_C$  намного больше, чем длина молекулы и атомный радиус, можно учесть поляризацию электронной оболочки  $C_N$ , используя формулу

$$\begin{aligned} D_{i\nu}^{A@C_N}(\omega) &= G^C(\omega) \langle \nu | D_{\mu}(\omega_{\nu i}) | i \rangle \equiv \\ &\equiv [1 - \alpha_d^C(\omega)/R_C^3] \langle \nu | D_{\mu}(\omega_{\nu i}) | i \rangle. \end{aligned} \quad (8)$$

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

Это выражение приводит к следующему соотношению для сечения фотоионизации эндоэдрала

$\sigma_{\nu i}^G(\omega_{\nu i})$  с учетом модификации фотонного пучка вследствие поляризации фуллерена  $C_{60}$ :

$$\sigma_{\nu i}^G(\omega_{\nu i}) \equiv |G^C(\omega_{\nu i})|^2 \sigma_{\nu i}(\omega_{\nu i}). \quad (9)$$

**3.** Как мы упоминали выше, конкретным примером двухатомной молекулы здесь является молекулярный водород  $H_2$ . В качестве фуллерена наш выбор – это почти сферический фуллерен  $C_{60}$ , поэтому его можно смоделировать сферическим потенциалом. Также существенно, что  $C_{60}$  является одним из хорошо изученных фуллеренов. Мы рассчитали сечения фотоионизации  $H_2@C_{60}$  и, для сравнения,  $He@C_{60}$  сначала в рамках одноэлектронного приближения HF, а затем добавили межэлектронные корреляции в рамках RPAE. В обоих случаях мы сравниваем полученные результаты с результатами для изолированной молекулы  $H_2$  и атома  $He$ . Необходимые подробности об уравнении HF и RPAE и их решениях можно найти в [7]. Следующим и последним шагом в нашем вычислении является включение эффекта модификации пучка налетающих фотонов вследствие поляризации фуллерена, что достигается использованием выражения (8). В качестве потенциала фуллеренов  $W(r)$  мы выбираем прямоугольную яму (см. параметры в [7, 8]). Верхнее значение  $L$  в (2) было  $L = 5$ .

На рисунках 1–4 представлены результаты наших расчетов. На рисунке 1 изображено сечение фотоионизации  $H_2@C_{60}$  и  $He@C_{60}$  в HF-приближении. Как и следовало ожидать для молекул с небольшим числом электронов, разница между результатами, рассчитанными с использованием формы “длины” (5) и “скорости” оператора, описывающего фотон-электронное взаимодействие, мала для  $He$ , и не слишком велика для  $H_2$ ; однако там эта разница существенно больше, чем для  $He$ . Оболочка фуллеренов добавляет осцилляции в сечении фотоионизации, которые гораздо более заметны в случае  $H_2$ , чем для  $He$ .

На рисунке 2 представлены результаты для  $H_2@C_{60}$  и  $He@C_{60}$  в HF, и добавлены данные RPAE для  $He@C_{60}$ . Мы видим впечатляющие осцилляции в  $H_2@C_{60}$  и заметное подавление сечения ионизации на пороге в  $H_2@C_{60}$  по сравнению с порогом в изолированной молекуле  $H_2$  (см. рис. 3). Усиление осцилляций в сечении  $H_2@C_{60}$  по сравнению с  $He@C_{60}$  демонстрирует относительное увеличение действия фуллерена на сечение фотоионизации молекулярного эндоэдрала по сравнению с сечением атомного эндоэдрала. Этот результат есть следствие большего размера молекулы по сравнению с атомом с таким же количеством электронов и протонов.

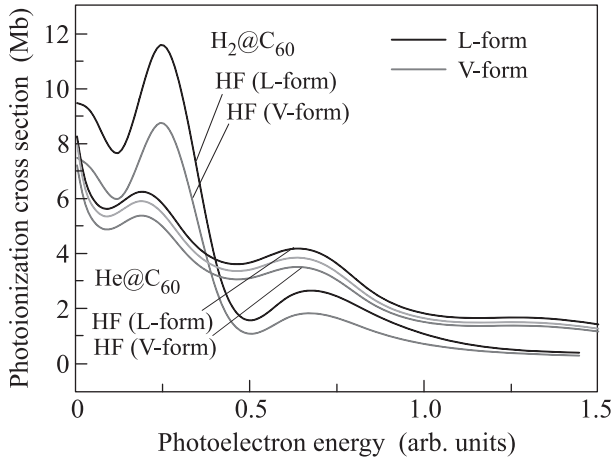


Рис. 1. (Цветной онлайн) Сечение фотоионизации  $H_2@C_{60}$  в HF-приближении

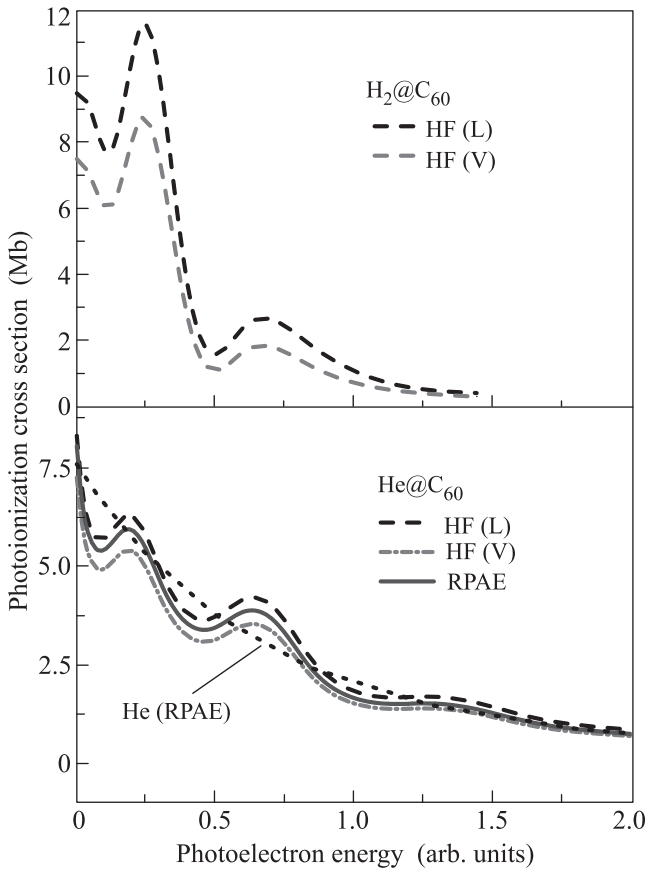


Рис. 2. (Цветной онлайн) Сечение фотоионизации  $H_2@C_{60}$  в HF и  $He@C_{60}$  в HF и RPAE

На рисунке 3 представлены результаты для  $H_2@C_{60}$  и  $He@C_{60}$  в HF и RPAE, а также результаты RPAE для  $H_2$  и He. Можно увидеть заметные различия между изолированной молекулой и атомом с одной стороны и соответствующими эндоэдралами

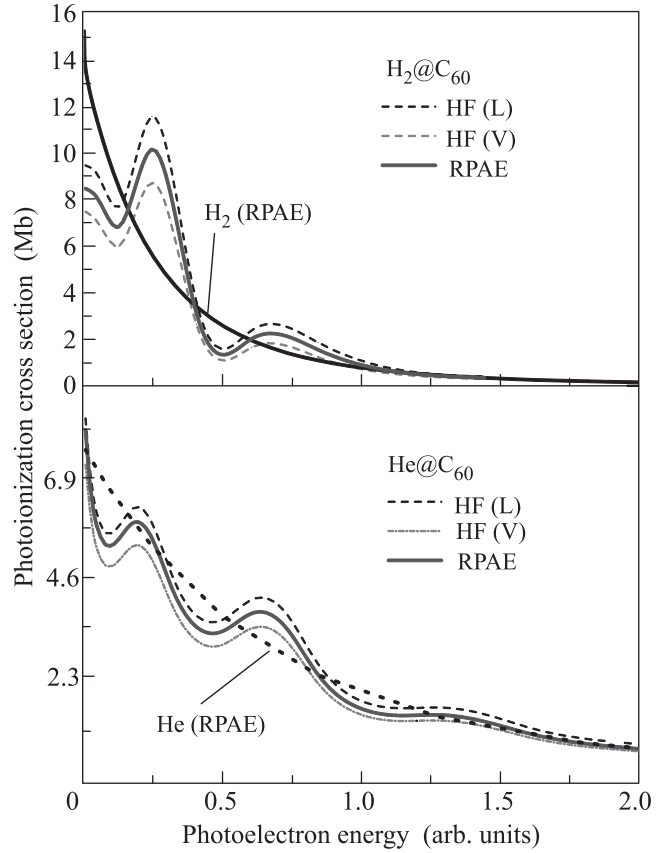


Рис. 3. (Цветной онлайн) Сечение фотоионизации  $H_2@C_{60}$  и  $He@C_{60}$  в HF и RPAE и  $H_2$  в RPAE

с другой. В RPAE, как это и должно быть, результаты, полученные с помощью операторов “длины” и “скорости”, практически совпадают. Осцилляции в сечении для молекулярного эндоэдрала намного больше, чем для атомного. Отметим, что для изолированных  $H_2$  и He действует дипольное правило сумм [7]

$$\sum_n f_n + (c/2\pi^2) \int_I^\infty \sigma(\omega) d\omega = N_e, \quad (10)$$

где  $f_n$  – силы осциллятора,  $N_e$  – общее число электронов в ионизуемом объекте, а  $I$  – его потенциал ионизации. Таким образом, большее значение  $\sigma(I)$  для  $H_2$  должно быть компенсировано более быстрым уменьшением  $\sigma(\omega)$  с ростом  $\omega$ , чем в He. В эндоэдралах правило сумм может быть нарушено из-за существенного перераспределения в (10) между оболочкой фуллеренов и находящимся внутри объектом. Это перераспределение значительно влияет на s-подоболочки внутренних объектов, обычно уменьшая их вклад [11].

На рисунке 4 представлены сечения с учетом  $G^C(\omega)$ -фактора (9). Мы берем дипольную поляризуемость  $C_{60}$  из статьи [10]. У  $G^C(\omega)$ -фактора есть

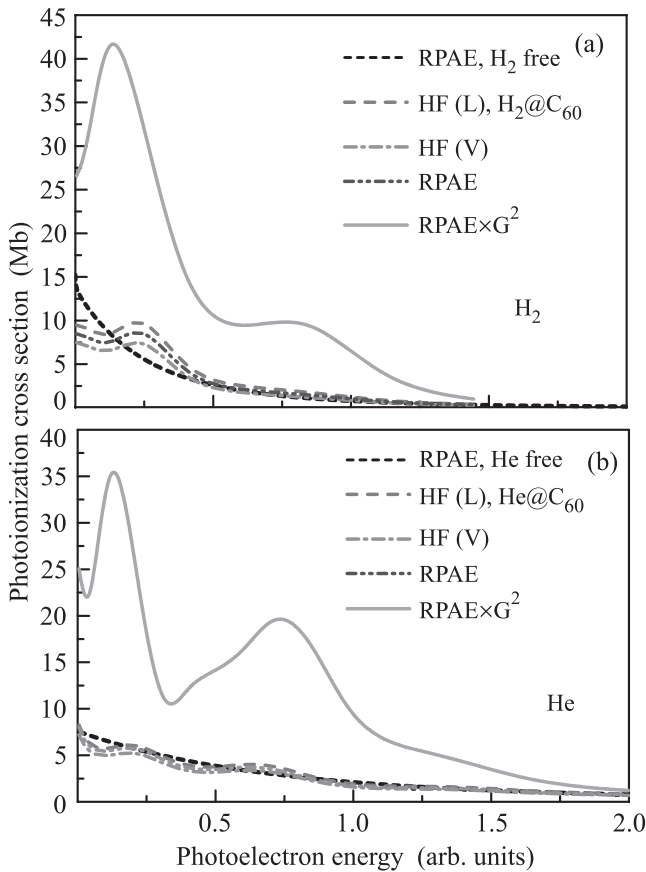


Рис. 4. (Цветной онлайн) Сечение фотоионизации  $H_2@C_{60}$  и  $He@C_{60}$  в RPAE с учетом поляризации фуллеренов

два сильных максимума. Как видно, они доминируют в  $\sigma_{1s\varepsilon}^G(\omega_{1s\varepsilon})$ . Эндоэдральное сечение фотоионизации значительно увеличивается. Сечение  $H_2@C_{60}$  несколько больше, чем сечение  $He@C_{60}$ , однако из-за особенностей энергетической зависимости фактора  $G^C$  разница между сечениями для  $H_2@C_{60}$  и  $He@C_{60}$  уменьшается.

4. Данная работа открывает новое направление в исследованиях фотоионизации эндоэдралов. Здесь представлены формулы для расчета сечений фотоионизации молекулярных эндоэдралов. Конкретные результаты получены для  $H_2@C_{60}$  и  $He@C_{60}$ , а также для  $H_2$  и  $He$  в рамках подходов HF и RPAE. Все необходимые вычислительные программы мы взяли из системы АТОМ-М [8], которые были модифицирова-

ны путем включения  $W(r)$  в (3). Мы обнаружили заметные осцилляции в сечении фотоионизации из-за присутствия электронных оболочек фуллерена  $C_{60}$  в эндоэдралах. Эти осцилляции в  $H_2@C_{60}$  несколько сильнее, чем в  $He@C_{60}$ . Что наиболее важно, мы демонстрируем, что фотоионизация молекулярных эндоэдралов может быть рассчитана со столь же хорошей точностью, как и для атомом.

5. Естественными последующими шагами будут изучение угловых и спиновых ориентаций фотоэлектронов и рассмотрение более сложных двухатомных молекул, в том числе возбужденных до колебательных уровней и состоящих из разных атомов. В этой области точные эксперименты, возможно, сложнее, чем выполнение расчетов. Но именно экспериментальные данные могут убедительно определить, что разработанный теоретический подход адекватен рассматриваемой проблеме.

1. М. Я. Амусья, Л. В. Чернышева, Письма в ЖЭТФ **109**(6), 355 (2019).
2. 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. 59, p. 13.
3. A. S. Baltenkov, S. T. Manson, and A. Z. Msezane, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **48**, 185103 (2015).
4. R. A. Phaneuf, A. L. D. Kilcoyne, N. B. Aryal, K. K. Baral, D. A. Esteves-Macaluso, C. M. Thomas, J. Hellhund, R. Lomsadze, T. W. Gorczyca, C. P. Ballance, S. T. Manson, M. F. Hasoglu, S. Schippers, and A. Müller, *Phys. Rev. A* **88**, 053402 (2013).
5. S. K. Semenov and N. A. Cherepkov, *Chem. Phys. Lett.* **291**, 375 (1998).
6. S. K. Semenov, N. A. Cherepkov, T. Jahnke, and R. Dorner, *J. Phys. B* **37**, 1331 (2004).
7. М. Я. Амусья, Л. В. Чернышева, and V. G. Yarzhemsky, *Handbook of Theoretical Atomic Physics*, Springer, Berlin (2012), 811 p.
8. 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.
9. E. A. McCullough, *J. Chem. Phys.* **62**, 3991 (1975).
10. М. Я. Амусья and A. S. Baltenkov, *Phys. Phys. A* **73**, 062723 (2006).
11. М. Я. Амусья, Л. В. Чернышева, Письма в ЖЭТФ **108**(7), 466 (2018).