

Времена задержки в фотоионизации эндоэдралов

М. Я. Амусья^{+*1)}, Л. В. Чернышева

⁺ Институт физики Рака, Еврейский университет, 91904 Иерусалим, Израиль

^{*} Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе, 194021 С.-Петербург, Россия

Поступила в редакцию 21 июня 2020 г.

После переработки 13 июля 2020 г.

Принята к публикации 14 июля 2020 г.

В этом Письме мы исследуем время задержки фотоэлектронов фуллереновой оболочкой эндоэдралов. Мы приводим общие формулы в рамках приближения случайных фаз с обменом (RPAE), в применении к эндоэдралам $A@C_N$, которые состоят из атома A , расположенного внутри фуллереновой оболочки, содержащей N атомов углерода C . Мы вычисляем времена задержки электронов, покидающих внутренний атом A при фотоионизации $A@C_N$. Наша цель – прояснить роль, которую играет оболочка C_N , ее статический потенциал и динамическая поляризация. В качестве конкретных примеров A мы рассмотрели Ne , Ar , Kr и Xe , а в качестве фуллерена – C_{60} . Наличие оболочки C_{60} проявляется в весьма больших осцилляциях времен задержки $\tau_{nl}(\omega)$ электрона, ионизованного из данной nl подоболочки фотоном с энергией ω . Расчеты выполнены для внешних, субвалентных и d -подоболочек.

DOI: 10.31857/S123456782016003X

1. Цель настоящего Письма – прояснить, каким образом присутствие фуллереновой оболочки C_N , состоящей из N атомов углерода C , изменяет времена задержки электронов, удаляемых из nl подоболочки атома A , находящегося внутри фуллерена, образуя эндоэдрал $A@C_N$. Описание физических процессов во времени распространено в классической физике. До недавнего времени для квантово-механических объектов доминирующим было энергетическое представление. В этом подходе атомная фотоионизация рассматривается как процесс поглощения фотона определенной энергии атомом или атомоподобным объектом, который приводит к удалению одного или нескольких электронов, имеющих четко определенные энергии и направления их линейных импульсов. В рамках подобного подхода такие вопросы, как, например, сколько времени электрону требуется, чтобы покинуть атом после поглощения фотона, или сколько времени требуется, чтобы произошел Оже-распад, не имеют смысла.

Техника описания процессов во времени для квантово-механических объектов была разработана давно и опубликована в основополагающих работах Л. Айзенбада [1], Ю. Вигнера [2] и Ф. Смита [3], которые представили так называемое время задержки EWS как наблюдаемую квантово-динамическую величину. Начиная с простого вопроса: “Сколько времени требуется частице, чтобы проникнуть через по-

тенциальный барьер?”, они вывели общее выражение для внутреннего времени задержки из-за любого физического процесса. Время задержки является четко определенной характеристикой процесса только в случае короткодействующего взаимодействия волнового пакета частицы с мишенью. Поэтому требуется определенная осторожность в применении понятия времени задержки при описании фотоионизации атомов, где вылетающий электронный пакет взаимодействует с ионом-остатком далекодействующими кулоновскими силами.

Формулы EWS оставались почти без применения в течение десятилетий, пока сравнительно недавно не были созданы короткие, аттосекундные импульсы и использованы для исследования фотоионизации. Затем с помощью формул EWS стало возможным представить картину атомных и молекулярных процессов, протекающих во времени. Изучение времен задержек при атомной и молекулярной фотоионизации представляют собой в настоящее время быстро развивающуюся область исследований (см., например, [4–9] и ссылки в них).

Фуллереновая оболочка является дополнительным источником времен задержек в фотоионизации эндоэдрала. Важно иметь в виду, что аттосекундная спектроскопия молекулярных систем дает замечательную возможность понять процесс формирования пакета исходящих волн в молекуле, где очень важно многократное рассеяние электронной волны атомными составляющими. Особый интерес представля-

¹⁾e-mail: amusia@vms.huji.ac.il

ют пустые внутри фуллерены C_N , куда помещаются атомы А, образуя так называемые эндодралы $A@C_N$. Среди этой группы объектов относительно легко создаются эндодралы, образованные благородными газами He, Ne, Ar и Xe, помещенными внутри почти идеально сферически симметричной оболочки C_{60} . Мы исследуем эти объекты в рамках приближения случайных фаз с обменом (RPAE), которое наиболее легко применимо для описания атомов со всеми замкнутыми подоболочками [10]. Мы применяем версию RPAE, учитывающую влияние оболочки C_{60} , которую заменяем сферической статической потенциальной ямой, и дополняем это учетом способности C_{60} к дипольной поляризации входящим пучком фотонов [11].

2. Как было показано в [1–3], время задержки физического процесса τ в зависимости от его энергии ω^2 связано с фазой амплитуды f рассматриваемого процесса следующим соотношением

$$\tau(\omega) = \frac{d}{d\omega} f(\omega) \equiv \text{Im} \left[\frac{1}{f(\omega)} \frac{df(\omega)}{d\omega} \right]. \quad (1)$$

В одноэлектронном приближении Хартри–Фока (HF) к описанию фотоионизации, матричный элемент $\langle \psi_{\mathbf{k}}^{(-)} | z | \phi_i \rangle$ [10, 12] определяет амплитуду перехода атомного электрона из состояния i с волновой функцией $\phi_i(\mathbf{r}) = R_{n_i l_i}(r) Y_{l_i m_i}(\hat{\mathbf{r}})$ в состояние электрона в непрерывном спектре с импульсом \mathbf{k} после поглощения линейно поляризованного фотона, когда вектор поляризации направлен вдоль оси z и $z = \sqrt{4\pi/3} r Y_{10}(\hat{\mathbf{r}})^3$ [5, 10, 12]. Поэтому в HF приближении $f(\omega) \Rightarrow f_{n_i l_i}^{\text{HF}}(\varepsilon, \hat{\mathbf{k}})$ определяется следующей формулой:

$$f_{n_i l_i}^{\text{HF}}(\varepsilon, \hat{\mathbf{k}}) \propto \langle \psi_{\mathbf{k}}^{(-)} | z | \phi_i \rangle = \frac{(2\pi)^{3/2}}{k^{1/2}} \times \quad (2)$$

$$\times \sum_{\substack{l=l_i \pm 1 \\ m=m_i}} e^{i\delta_l} i^{-l} Y_{lm}(\hat{\mathbf{k}}) (-1)^m \begin{pmatrix} l & 1 & l_i \\ -m & 0 & m_i \end{pmatrix} \langle \varepsilon l \| r \| n_i l_i \rangle,$$

где $\omega = \varepsilon + I_{n_i l_i}$, $\varepsilon = k^2/2$.

Здесь

$$\langle \varepsilon l \| r \| n_i l_i \rangle = \sqrt{(2l+1)(2l_i+1)} \begin{pmatrix} l & 1 & l_i \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \times$$

$$\times \int_0^\infty r^2 dr R_{\varepsilon l}(r) r R_{n_i l_i}(r) =$$

$$= e^{i\pi l} \sqrt{l_{>}} \int_0^\infty r^2 dr R_{\varepsilon l}(r) r R_{n_i l_i}(r), \quad (3)$$

где $l_{>}$ обозначает большее значение углового момента, l или l_i . Радиальная волновая функция непрерывного спектра нормируется в энергетической шкале согласно соотношению $\langle \varepsilon l | \varepsilon' l \rangle = \delta(\varepsilon - \varepsilon')$, а ее асимптотика задается следующей формулой [13]

$$R_{\varepsilon l}(r)|_{r \rightarrow \infty} = \sqrt{\frac{2}{\pi k}} \frac{1}{r} \sin \left(kr - \frac{l\pi}{2} + \delta_l \right). \quad (4)$$

Здесь $\delta_l \equiv \delta_l(\varepsilon)$ есть фаза рассеяния электронов непрерывного спектра в HF-приближении [10–12].

Обычно при измерении времени задержки в аттосекундных экспериментах интерес представляет амплитуда рассеяния вперед. В этом случае следует заменить $Y_{lm}(\hat{\mathbf{k}})$ на $\sqrt{(2l+1)/4\pi} \delta_{m0}$. Как видно из (1), время задержки не изменяют реальные численные факторы в общей амплитуде, поскольку они не влияют на фазовый сдвиг. Вот почему мы можем определить амплитуду фотоионизации в направлении вперед, исключив численные коэффициенты из (2). Таким образом, для целей определения времен задержки мы имеем в HF:

$$f_{n_i l_i}^{\text{HF}}(\varepsilon, 0) = \frac{1}{\sqrt{k(2l_i+1)}} \times$$

$$\times \sum_{l=l_i \pm 1} e^{i[\delta_l(\varepsilon) + l_{>} \pi - l\pi/2]} \sqrt{l_{>}} \langle \varepsilon l \| r \| n_i l_i \rangle,$$

$$\text{Im } f_{n_i l_i}^{\text{HF}}(\varepsilon, 0) = \frac{1}{\sqrt{k(2l_i+1)}} \times$$

$$\times \sum_{l=l_i \pm 1} \sin[\delta_l(\varepsilon) + l_{>} \pi - l\pi/2] \sqrt{l_{>}} \langle \varepsilon l \| r \| n_i l_i \rangle, \quad (5)$$

$$\text{Re } f_{n_i l_i}^{\text{HF}}(\varepsilon, 0) = \frac{1}{\sqrt{k(2l_i+1)}} \times$$

$$\times \sum_{l=l_i \pm 1} \cos[\delta_l(\varepsilon) + l_{>} \pi - l\pi/2] \sqrt{l_{>}} \langle \varepsilon l \| r \| n_i l_i \rangle.$$

Времена задержки в HF даются в соответствие с (1) и (5) выражением

$$\tau_{n_i l_i}^{\text{HF}}(\varepsilon) = \frac{d}{d\varepsilon} \varphi_{n_i l_i}^{\text{HF}}(\varepsilon) = \frac{d}{d\varepsilon} \arctan \frac{\text{Im } f_{n_i l_i}^{\text{HF}}(\varepsilon)}{\text{Re } f_{n_i l_i}^{\text{HF}}(\varepsilon)}. \quad (6)$$

Учет электронных RPAE корреляций приводит к RPAE амплитуде $f_{n_i l_i}^{\text{RPAE}}(\varepsilon, 0)$, которая получается из (5) после замены матричного элемента $\langle \varepsilon l \| r \| n_i l_i \rangle$ его значением в RPAE $\langle \varepsilon l \| D(\omega) \| n_i l_i \rangle$, которое определяется уравнением [10, 11]

$$\langle \varepsilon l \| D(\omega) \| n_i l_i \rangle = \langle \varepsilon l \| r \| n_i l_i \rangle + \quad (7)$$

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

³) Знак крышки над вектором, например, в $\hat{\mathbf{r}}$ означает единичный вектор в направлении вектора \mathbf{r} .

$$+ \frac{1}{3} \sum_{\substack{n'l' \\ n_j l_j}} \int_0^\infty d\varepsilon' \left[\frac{\langle \varepsilon' l' \| D(\omega) \| n_j l_j \rangle \langle n_j l_j, \varepsilon l \| U \| \varepsilon' l', n_{il_i} \rangle}{\omega - \varepsilon' + \varepsilon_{n_{il_i}} + i\eta} + \frac{\langle n_j l_j \| D(\omega) \| \varepsilon' l' \rangle \langle \varepsilon' l', \varepsilon l \| U \| n_j l_j, n_{il_i} \rangle}{\omega + \varepsilon' - \varepsilon_{n_{il_i}}} \right], \eta \rightarrow +0.$$

Здесь суммирование по $n_j l_j$ включает в себя все занятые электронные подоболочки атома, а суммирование по $n'l'$ проводится по всем дискретным возбужденным состояниям. Матричные элементы U являются комбинациями прямого и обменного кулоновского межэлектронного взаимодействия $V = 1/|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$. Более подробную информацию о решении (7) и соответствующих вычислительных программах можно найти в [12].

Дополнительная фаза $\varphi_{D_i}(\varepsilon)$ к амплитуде фотоионизации в RPAE происходит от члена в (7), который содержит $\eta \rightarrow +0$. Матричный элемент $\langle \varepsilon l \| D(\omega) \| n_{il_i} \rangle$ может быть представлен как

$$\langle \varepsilon l \| D(\omega) \| n_{il_i} \rangle = \text{Re} \langle \varepsilon l \| D(\omega) \| n_{il_i} \rangle + i \text{Im} \langle \varepsilon l \| D(\omega) \| n_{il_i} \rangle \equiv \langle \varepsilon l \| \tilde{D}(\omega) \| n_{il_i} \rangle e^{i\varphi_{D_i}(\varepsilon)}, \quad (8)$$

где

$$\varphi_{D_i}(\varepsilon) = \arctan \left[\text{Im} \langle \varepsilon l \| D(\omega) \| n_{il_i} \rangle / \text{Re} \langle \varepsilon l \| D(\omega) \| n_{il_i} \rangle \right]. \quad (9)$$

В результате, следующее соотношение определяет амплитуду RPAE изолированного атома

$$f_{n_{il_i}}^{\text{RPAE}}(\varepsilon, 0) = \frac{1}{\sqrt{k(2l_i + 1)}} \sum_{l_> \pm 1} \sqrt{l_>} \times \quad (10)$$

$$\times \exp\{i[\delta_l(\varepsilon) + \varphi_{D_i}(\varepsilon) + l_>\pi - l\pi/2]\} \langle \varepsilon l \| \tilde{D}(\omega) \| n_{il_i} \rangle.$$

Время задержки в RPAE дается, подобно (6), выражением

$$\tau_{n_{il_i}}^{\text{RPAE}}(\varepsilon) = \frac{d}{d\varepsilon} \varphi_{n_{il_i}}^{\text{RPAE}}(\varepsilon) = \frac{d}{d\varepsilon} \arctan \frac{\text{Im} f_{n_{il_i}}^{\text{RPAE}}(\varepsilon)}{\text{Re} f_{n_{il_i}}^{\text{RPAE}}(\varepsilon)}. \quad (11)$$

Определение фазового сдвига приводит к некоторым трудностям, связанным с заданием области определения функции \arctan . Поэтому для выполнения численных расчетов более удобно иметь дело непосредственно с задержкой по времени, т.е. с производной по энергии отношения мнимой и реальной частей амплитуды. Это может быть достигнуто с помощью следующей формулы:

$$\tau_{n_{il_i}}^{\text{RPAE}}(\varepsilon) = \frac{d}{d\varepsilon} \arg f_{n_{il_i}}^{\text{RPAE}}(\varepsilon) =$$

$$\frac{\left[\frac{d \text{Im} f_{n_{il_i}}^{\text{RPAE}}(\varepsilon)}{d\varepsilon} \right] \text{Re} f_{n_{il_i}}^{\text{RPAE}}(\varepsilon) - \left[\frac{d \text{Re} f_{n_{il_i}}^{\text{RPAE}}(\varepsilon)}{d\varepsilon} \right] \text{Im} f_{n_{il_i}}^{\text{RPAE}}(\varepsilon)}{\left[\text{Re} f_{n_{il_i}}^{\text{RPAE}}(\varepsilon) \right]^2 + \left[\text{Im} f_{n_{il_i}}^{\text{RPAE}}(\varepsilon) \right]^2}. \quad (12)$$

3. В принципе, можно напрямую применить уравнение (7) к эндоэдралам A@C₆₀. Для этого необходимо включить в суммирование по $n_j l_j$ все одноэлектронные занятые уровни в эндоэдрале и расширить суммирование по $n'l'$, учитывая все дискретные возбужденные состояния. Это почти невозможно и не нужно. Вместо этого мы заменим C₆₀ статическим потенциалом $W(r)$, который соответствует разумному распределению электрических зарядов, и удовлетворительно воспроизводит экспериментальное значение сродства s -электрона с эндоэдралом, равное $E_s = -2.65$ эВ [14]. В этом подходе, обозначаемом RPAE_C, электростатический потенциал фуллереновой оболочки в целом представляет собой сумму положительного потенциала ядер атомов углерода, размазанных по сфере с радиусом R , и отрицательного потенциала, создаваемого электронными облаками. Потенциал $W(r)$ добавляется к HF-потенциалу атома A. Он влияет на матричные элементы и фазы в HF_C и RPAE_C [11, 12]. Потенциал C₆₀ выбираем в форме “пузырька” Лоренца, как предложено в [15]

$$W(r) = -W_{\max} \frac{d^2}{(r - R)^2 + d^2}. \quad (13)$$

Здесь R – радиус фуллерена, а параметр d связан с толщиной его оболочки. Этот потенциал, в отличие от часто используемых потенциалов прямоугольной формы [7, 16], относится к классу потенциалов с плавно изогнутым дном, которые физически удовлетворительно воспроизводят распределение электрического заряда оболочки C₆₀ [15].

В дополнение к статическому потенциалу $W(r)$ необходимо учитывать дипольную поляризацию фуллереновой оболочки полем налетающего фотона. Поляризация существенно изменяет действие потока фотонов на ионизованный внутренний атом A. Предполагая для простоты, что радиус атома R_a много меньше, чем R , в рамках RPAE можно выразить эффект дипольной поляризации через коэффициент $G_{C_N}(\omega)$, который связывает амплитуду фотоионизации эндоэдрала в “атомном” RPAE $f_{n_{il_i}}^{\text{RPAE}}(\varepsilon)$ с амплитудой фотоионизации эндоэдрала в RPAE $f_{n_{il_i}}^{A@C_N}(\varepsilon)$ простым соотношением $f_{n_{il_i}}^{A@C_N}(\varepsilon) = G_{C_N}(\omega) f_{n_{il_i}}^{\text{RPAE}C_N}(\varepsilon)$. Коэффициент поляризации выражается через дипольную поляризуемость C₆₀ [11, 12, 14]:

$$G_{C_N}(\omega) = \left[1 - \frac{\alpha_C^d(\omega)}{R^3} \right] \equiv \tilde{G}_{C_N}(\omega) e^{i\varphi_C(\omega)}, \quad (14)$$

где $\alpha_C^d(\omega)$ – дипольная динамическая поляризуемость S_{60} , определяемая полным сечением фотоионизации $\sigma(\omega)$ в C_N (см., например, [11]):

$$\operatorname{Re} \alpha_C^d(\omega) \cong \frac{c}{2\pi^2} \int_{I_C}^{\infty} \frac{\sigma(\omega') d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2};$$

$$\operatorname{Im} \alpha_C^d(\omega) = \frac{c\sigma(\omega)}{4\pi\omega}; \quad \frac{c}{2\pi^2} \int \sigma(\omega) d\omega \cong N_e. \quad (15)$$

Здесь c – скорость света, а N_e – общее число электронов в C_N . Аналогично (5) и (10), следующие соотношения определяют амплитуду фотоионизации $A@C_N$ при нулевом угле вылета фотоэлектрона

$$f_{n_i l_i}^{A@C}(\varepsilon, 0) = \frac{\tilde{G}_{C_N}(\omega)}{\sqrt{k(2l_i + 1)}} \sum_{l=l_i \pm 1} \sqrt{l} \exp\{i[\delta_l(\varepsilon) + \varphi_{D_l}(\varepsilon) + \varphi_C(\omega) + l_{>\pi} - l\pi/2]\} \langle \varepsilon l | \tilde{D}(\omega) | n_i l_i \rangle, \quad (16)$$

и соответствующее время задержки электрона при фотоионизации $A@C_N$

$$\tau_{n_i l_i}^{A@C}(\varepsilon, 0) = \quad (17)$$

$$\frac{\left[\frac{d \operatorname{Im} f_{n_i l_i}^{A@C_N}(\varepsilon)}{d\varepsilon} \right] \operatorname{Re} f_{n_i l_i}^{A@C_N}(\varepsilon) - \left[\frac{d \operatorname{Re} f_{n_i l_i}^{A@C_N}(\varepsilon)}{d\varepsilon} \right] \operatorname{Im} f_{n_i l_i}^{A@C_N}(\varepsilon)}{[\operatorname{Re} f_{n_i l_i}^{A@C_N}(\varepsilon)]^2 + [\operatorname{Im} f_{n_i l_i}^{A@C_N}(\varepsilon)]^2}.$$

Легко и просто обобщить выражения для амплитуд и времен задержки на ненулевой угол вылета фотоэлектронов θ . Усредним формулы для амплитуд HF, RPAE и $A@C_{60}$ по направлению входящего фотонного пучка. Тогда можно продемонстрировать, что обобщения на $\theta \neq 0$ достигается путем добавления в суммирование по l в формулах (5), (10), (16) полиномов Лежандра $P_l(\cos \theta)$ как множителей. Это приведет к колебаниям интерференционного типа в зависимости $\tau_{n_i l_i}(\varepsilon, \theta)$ от угла при данной энергии фотоэлектрона ε .

4. Мы провели конкретные расчеты для эндоэдралов благородных газов Ne, Ar, Kr, Xe@C₆₀. Параметры потенциала (13) такие же, как в работах [14, 15]. Использование выражений для разных вкладов $\varphi_{D_l}(\varepsilon)$ и $\varphi_C(\omega)$ в полные фазовые сдвиги амплитуды фотоионизации приводит к техническим трудностям, поскольку фаза $\varphi_\chi(x) = \arctan[\operatorname{Im} \chi(x)/\operatorname{Re} \chi(x)]$ комплексной функции $\chi(x)$ по определению переходит от $-\pi/2$ к $+\pi/2$ в точке $x = a$, где $\operatorname{Re} \chi(x)$ меняет знак при прохождении через нуль как $\operatorname{Re} \chi(x) = A(x - a)$ (для $A, \operatorname{Im} \chi(x) > 0$). Та же проблема существует с фактором $G_{C_N}(\omega)$, так как при некотором значении ω $\operatorname{Re} G_{C_N}(\omega)$ меняет

знак, проходя через нуль. Важно отметить, что хотя фазы $\varphi_{D_l}(\varepsilon)$ и $\varphi_C(\omega)$ имеют скачки в своих значениях, но их производные и, соответственно, время задержек их не имеют. Это следует из численных расчетов и аналитической модели, которая воспроизводит поведение $\operatorname{Re} f(\omega) = f'(\Omega)(\omega - \Omega)$ вблизи точки $\operatorname{Re} f(\Omega) = 0$.

Определение $\delta_l(\varepsilon)$ не просто, потому что эту фазу определяет не только короткодействующий потенциал, но и далекодействующий кулоновский “хвост”. Это отражает тот факт, что фотоэлектрон чувствует поле притяжения однозарядного эндоэдрального иона. Известно, что уравнение (4) неверно при наличии кулоновского поля и наряду с kr в аргументе функции \sin имеется также логарифмический член $k^{-1} \ln 2kr$. Соответствующие особенности для достаточно больших значений r важны только для очень малого линейного импульса k . Как показали пробные расчеты, это имеет место для $k \leq 0.15$, что соответствует начальной энергии непрерывного спектра $\varepsilon = 0.025$, которая для наших расчетов достаточно близка к $\varepsilon = 0$.

Были рассчитаны амплитуды фотоионизации и парциальные сечения для внешних p - и субвалентных s -подоболочек благородных газов, а также для $3d$ -подоболочки Kr и $4d$ -подоболочки Xe. Результаты расчетов представлены на рис. 1–4, где сечения даны в мегабарнах (Mb, $1 \text{ Mb} = 10^{-18} \text{ см}^2$), энергия фотонов – в ридбергах (Ru, $1 \text{ Ru} = 13.6 \text{ эВ}$), времена задержки в аттосекундах (as, $1 \text{ as} = 10^{-18} \text{ с}$). Для атомов расчеты выполняются в RPAE и для эндоэдралов $A@C_{60}$ в RPAE_C с включением G_C , что обозначается как RPAE_{CG}. Мы не приводим здесь результатов вычислений в HF, поскольку хорошо известно, что для внешних, субвалентных и d -подоболочек роль поправок RPAE велика.

Чтобы лучше понять причину изменения времен задержки, мы представляем их на рисунках под соответствующими сечениями фотоионизации. Известно, что RPAE удовлетворительно описывает парциальные сечения фотоионизации атомов, в частности атомов благородных газов [11]. Таким образом, сравнение времен задержки и сечений в RPAE отражает почти однозначное сравнение зависимости времен задержки RPAE от энергии фотонов с экспериментальными сечениями. Мы видим, что с помощью (12) и (17) зависимости времен задержки от энергий фотона стали разумно выглядящими гладкими функциями от ω . Результаты для Ne на рис. 1 хорошо согласуются с результатами рис. 2 в [5]. Включение оболочки S_{60} добавляет сечениям и временам задержки заметные осцилляции, связанные с интерференцией,

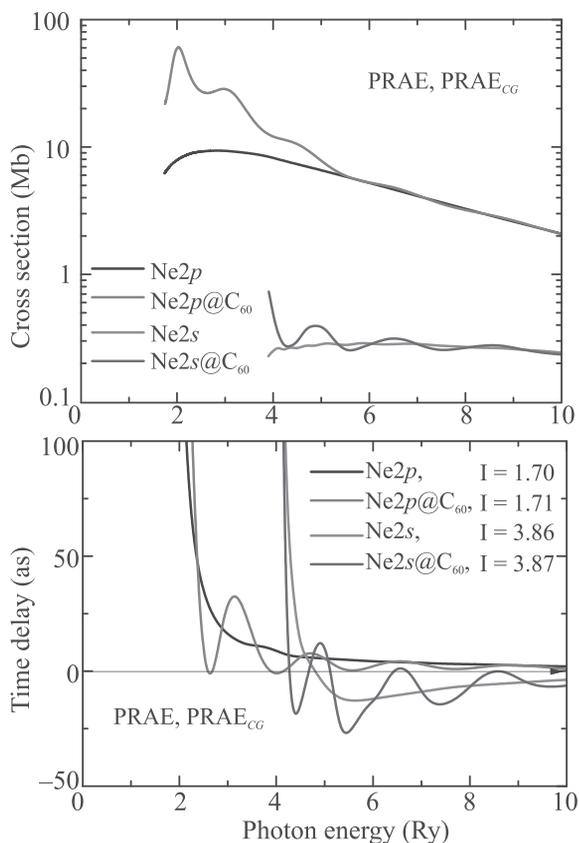


Рис. 1. (Цветной онлайн) Парциальные сечения фотоионизации и времена задержки для электронов из $2p$ и $2s$ подоболочек Ne и Ne@C₆₀

вызванной проходом фотоэлектрона над потенциальной ямой $W(r)$. На рисунке 1 видны сильные колебания времен задержки для Ne, которые являются результатом действия $W(r)$ (см. (13)). Фактор поляризации влияет в основном на внешнюю подболочку и приводит к довольно плавному добавлению ко временам задержек у всех атомов, кроме атома Ne и эндоэдрального Ne.

Интересно отметить, что для Ne осцилляции особенно сильны в отрицательном направлении времени задержки. Обратим внимание, что большие отрицательные времена задержки находятся в явном противоречии с принципом причинности. С классической точки зрения, большое отрицательное значение времени задержки означает, что электрон покидает атом или эндоэдрал до того, как входящий фотон воздействует на них. Однако не слишком большие отрицательные значения совместимы с причинностью из-за квантовой природы процесса фотоионизации (см. [2]). На рисунке 2 представлены результаты для атома Ar и соответствующего эндоэдрала. Обратим внимание на очень глубокий минимум в τ_{3p} , кото-

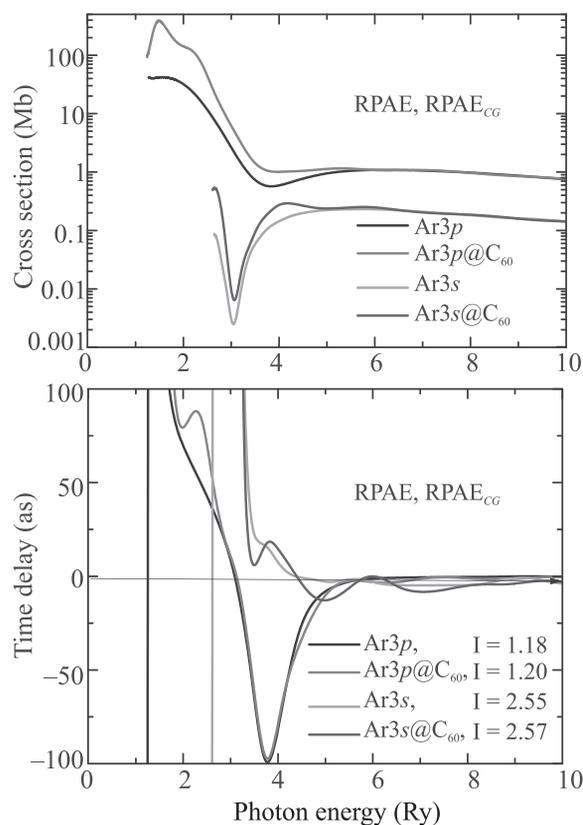


Рис. 2. (Цветной онлайн) Парциальные сечения фотоионизации и времена задержки для электронов из $3p$ и $3s$ подболочек Ar и Ar@C₆₀

рый соответствует почти мгновенному изменению не $\sigma_{3p}(\omega)$, но $d\sigma_{3p}(\omega)/d\omega$. Что касается глубокого минимума в $\sigma_{3s}(\omega)$, то он соответствует быстрому росту с уменьшением ω при приближении к порогу ионизации $3s$. Присутствие C₆₀ приводит к заметным изменениям сечения фотоионизации и времен задержки. Фактор поляризации $G_C(\omega)$ влияет на время задержки слабее, чем на сечения.

На рисунках 3 и 4 представлены результаты для Kг и Хе. Максимумы в $\tau_{4s,3d}$ для Kг соответствуют минимумам в сечении $\sigma_{4s,3d}$. Времена задержки $\tau_{4p,4s,3d}$ имеют мощные максимумы на пороге, на которые заметно влияет фактор поляризации $G_C(\omega)$. Атом Хе и Хе@C₆₀ представляют особый интерес из-за наличия гигантского резонанса в $4d$ -подболочке (см., например, [10]). Отметим на рис. 4 отражение этого мощного резонанса в $\sigma_{5p}(\omega)$ и $\sigma_{5s}(\omega)$ при $\omega \approx 5 \div 9\text{Ry}$. Примечательно, что минимумы около 5, 11, 12 и 13Ry в парциальных сечениях фотоионизации согласуются с минимумами во временах задержек электронов, ионизирующихся из соответствующих подболочек. Обратим внимание, что эти ми-

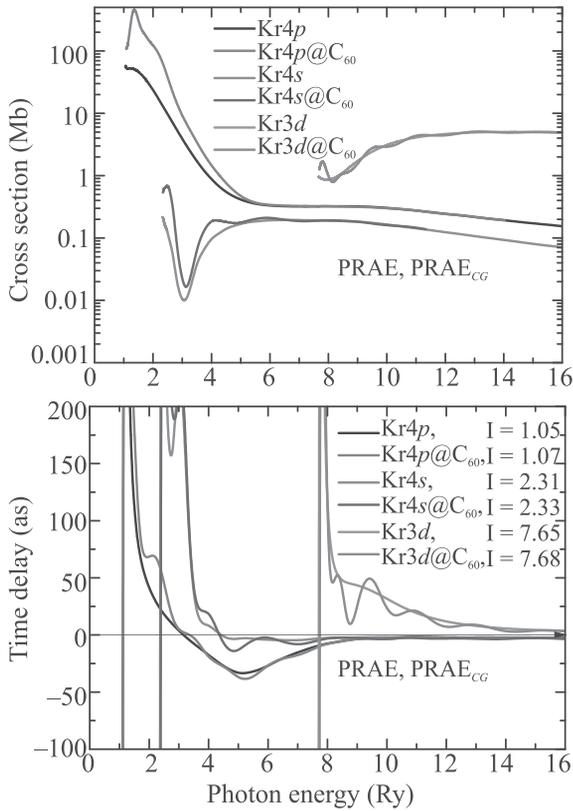


Рис. 3. (Цветной онлайн) Парциальные сечения фотоионизации и времена задержки для электронов из 4*p*, 4*s* и 3*d*-подоболочек Kr и Kr@C₆₀

нимумы соответствуют отрицательным временам задержки.

5. Наш подход отличается от ранее примененных к проблеме вычисления времен задержек в эндоэдрах [7, 17]. По сравнению с [7] мы учли динамическую поляризуемость оболочки фуллеренов и выбрали вместо прямоугольной потенциальной ямы физически приемлемый эндоэдральный потенциал (13), который в отличие от прямоугольной ямы соответствует качественно приемлемому распределению электрического заряда оболочки C₆₀. Вместо зависящего от времени приближения локальной плотности в [14] мы используем PRAE, который более точно описывает процесс фотоионизации атомов. Мы также полагаем, что, поскольку используем выражения для времен задержки (12) и (17), нам удастся избежать вычислений фаз рассеяния в качестве промежуточного шага, и значительно улучшить точность численной процедуры.

Абсолютные значения амплитуды вместе с ее фазами полностью характеризуют такой квантово-механический процесс, как фотоионизация. До недавнего времени для дипольной

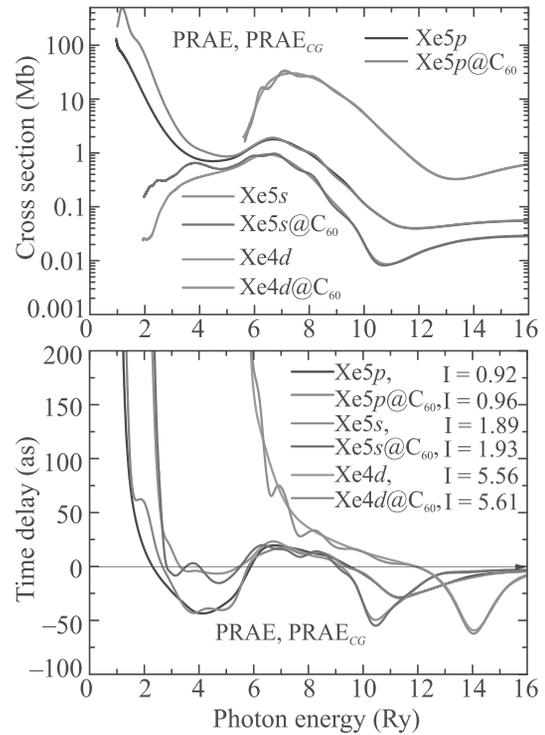


Рис. 4. (Цветной онлайн) Парциальные сечения фотоионизации и времена задержки для электронов из 5*s* и 5*d*-подоболочек Xe и Xe@C₆₀

фотоионизации $n_i l_j$ подоболочки можно было получить из эксперимента только разности фаз $[\delta_{i+1}(\epsilon) + \varphi_{D_{i+1}}(\epsilon) - \delta_{i-1}(\epsilon) - \varphi_{D_{i-1}}(\epsilon)]$. Время задержки зависит от самих фаз, что в принципе дает новую информацию об амплитуде фотоионизации. Однако для измерения времен задержки EWS необходимо избавиться от дополнительных вкладов, которые вносятся техникой их экспериментального измерения (см., например, [18] и ссылки в ней).

Имея дело с аттосекундными импульсами, нужно иметь в виду также ограничения, которые вводятся соотношением неопределенности по времени. Действительно, например 10 ас соответствует энергетической неопределенности около 60 эВ. Это означает, что вместо одного электрона, который покидает атом-мишень или эндоэдрал в процессе ионизации внешней или субвалентной подоболочки, в формировании исходящего волнового пакета участвуют более сложные возбуждения мишени.

Несмотря на упомянутые трудности, теоретическое исследование временных задержек и их экспериментальное измерение является перспективным направлением в области исследований взаимодействия световых пучков с атомами и эндоэдрами.

Авторы благодарны проф. В. Долматову, который обратил их внимание на альтернативное выражение для временной задержки EWS, представленное в (12) и (17).

1. L. E. Eisenbud, *Ph. D. thesis*, Princeton University, Princeton (1948).
2. E. P. Wigner, *Phys. Rev.* **98**, 145 (1955).
3. F. T. Smith, *Phys. Rev.* **118**, 349 (1960).
4. A. S. Kheifets and I. A. Ivanov, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 233002 (2010).
5. A. S. Kheifets, *Phys. Rev. A* **87**, 063404 (2013).
6. R. Pazourek, S. Nagele, and J. Burgdörfer, *Faraday Discuss.* **163**, 353 (2013).
7. P. C. Deshmukh, A. Mandal, S. Saha, A. S. Kheifets, V. K. Dolmatov, and S. T. Manson, *Phys. Rev. A* **89**, 053424 (2014).
8. R. Pazourek, S. Nagele, and J. Burgdörfer, *Rev. Mod. Phys.* **87**, 765 (2015).
9. P. Hockett, E. Frumker, D. M. Villeneuve, and P. B. Corkum, *J. Phys. B* **49**, 095602 (2016).
10. M. Ya. Amusia, *Atomic Photoeffect*, Plenum Press, N.Y.–London (1990), 303 p.
11. М. Я. Амусья, Л. В. Чернышева, В. Г. Яржемский, *Поглощение фотонов, рассеяние электронов, распад вакансий: атомные данные*, Наука, СПб. (2010), 314 с.; компакт-диск 504 с.
12. 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.
13. L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Quantum Mechanics: Non-Relativistic Theory*, 3rd ed., Pergamon Press, N.Y. (1977).
14. M. Ya. Amusia and L. V. Chernysheva, *JETP Lett.* **109**(6), 345 (2019) [*Pis'ma v ZhETF* **109**(6), 355 (2019)].
15. A. S. Baltakov, S. T. Manson, and A. Z. Msezane, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **48**, 185103 (2015).
16. V. K. Dolmatov, in *Theory of Confined Quantum Systems: Part Two*, ed. by J. R. Sabin and E. Brandas, v. 58 of *Advances in Quantum Chemistry*, Academic Press, N.Y. (2009), p. 13.
17. G. Dixit, H. S. Chakraborty, and M. E. Madjet, *Phys. Rev. Lett.* **111**, 203003 (2013).
18. M. Isinger, R. J. Squibb, D. Busto, S. Zhong, A. Harth, D. Kroon, S. Nandi, C. L. Arnold, and M. Miranda, *Science* **358**, 893 (2017).