Письма в ЖЭТФ, том 112, вып. 10, с. 709 – 716 © 2020 г. 25 ноября

Недипольные эффекты во временах задержки фотоэлектронов из атомов, отрицательных ионов и эндоэдралов

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

[+]*Институт физики им. Рака, Еврейский университет, 91904 Иерусалим, Израиль*

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

Поступила в редакцию 15 октября 2020 г.
После переработки 15 октября 2020 г.
Принята к публикации 15 октября 2020 г.

В этом Письме исследуются недипольные эффекты во временах задержки фотоэлектронов, испускаемых многоэлектронными атомами, отрицательными ионами и соответствующими эндоэдралами. Необходимые общие формулы получены в рамках приближения случайных фаз с обменом (RPAE), применяемого к атомам, отрицательным ионам и соответствующим образом скорректированного для эндоэдралов. Основное внимание уделяется области низких энергий фотонов, где недипольные эффекты очень малы в полных поперечных сечениях, но становятся заметными в их угловых распределениях. В Письме не только выводятся формулы для недипольных эффектов во временах задержки, но и выполнены соответствующие численные расчеты. Показано, как можно выделить недипольные поправки на эксперименте. Конкретные расчеты проведены для атомов благородных газов Ar и Xe, изоэлектронных им отрицательных ионов Cl^- и I^- и эндоэдралов $Ar(Cl^-)@C_{60}$ и $Xe(I^-)@C_{60}$. Обнаружено, что разница во временах задержки фотоэлектронов, вылетающих вперед и назад, дает прямую информацию о недипольных эффектах. Они оказались вполне измеримыми, и в них заметно влияние наличия фуллереновой оболочки.

DOI: 10.31857/S1234567820220140

1. Целью настоящего Письма является определение вклада недипольных поправок во времена задержки электронов, которые при поглощении фотонов низкой энергии покидают атомы A, отрицательные ионы A^- и эндоэдралы $A@C_N$ или $A^-@C_N$, представляющие собой A или A^-, помещенные внутри фуллереновой оболочки C_N, построенной из N атомов углерода C. Ионизация фотоном с низкой энергией ω[2)] – это процесс, определяемый преимущественно матричными элементами дипольного перехода. Недипольный вклад в полное сечение фотоионизации намного меньше дипольного и отличается дополнительным множителем $(\omega r_A/c)^2 \ll 1$, где r_A – радиус атома, c – скорость света. Малость недипольного вклада в полное сечение усиливается числовым малым фактором.

Однако роль недипольного члена намного больше в угловых распределениях фотоэлектронов, отличающихся от соответствующих дипольных множителем $(\omega r_A/c)$, который намного больше $(\omega r_A/c)^2 \ll \ll (\omega r_A/c) \ll 1$ (см., например, [1]). Исследование недипольных поправок стимулируется интересом к квадрупольным матричным элементам и квадрупольным фазовым сдвигам волновых функций вылетающих электронов. Помимо углового распределения, существует еще один источник информации об этих величинах, а именно, времена задержки электронов, высвобождаемых из атома, иона или эндоэдрала под действием поглощаемого фотона. Их вычисление есть предмет данного Письма.

Теоретический подход к временно́му описанию процессов в квантовых объектах давно разработан в ряде публикаций [2–5]. Создание лазеров с аттосекундными импульсами позволило измерить длительность процессов фотоионизации атомов. В результате, чисто теоретические разработки были сравнительно недавно дополнены интенсивной экспериментальной деятельностью, приведшей к временному описанию процессов фотоионизации (см. [6–10] и ссылки в них). Соответствующие времена называются временами задержки EWS, так отмечая фамилии авторов Eisenbud [2], Wigner [4] и Smith [5], соответственно.

Как показано в [2–5], времена задержки есть четко определенные величины, которые характеризуют физический процесс, однако только в том случае, когда вылетающие частицы взаимодействуют посред-

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

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

ством сил короткого радиуса. При фотоионизации атома уходящий электрон взаимодействует с остаточным ионом кулоновским потенциалом бесконечного радиуса, что делает невозможным точное определение фаз рассеяния при любой энергии уходящего электрона $\varepsilon > 0$. Это заставило рассчитывать времена задержки при фотоионизации, начиная с не слишком малых значений энергий ε [7, 11]. Вот почему в этом Письме мы рассматриваем наряду с нейтральными мишенями, A и A@C_N, также отрицательные ионы, которые имеют ту же электронную конфигурацию, что и A, A^- и A^-@C_N, для которых остаточный ион является нейтральным. В конкретных расчетах мы выбрали пары Ar, Cl^- и Xe, I^-. В качестве C_N взят почти идеально сферически-симметричный, хорошо изученный и достаточно хорошо моделируемый эндоэдрал C_{60} [12].

Время задержки фотоэлектрона, испускаемого под заданным углом θ при малой ω, определяется интерференцией электронных волн, излучаемых в заданном направлении при поглощении фотона, который включает дипольные и квадрупольные члены. Мы будем учитывать межэлектронные корреляции электронов в A (A^-) и действие C_{60} на A (A^-), а также действие C_{60} на выходящий электрон. Все это будет сделано в рамках приближения случайных фаз с обменом (RPAE), как и в [13, 14], с заменой C_{60} статическим потенциалом и добавлением к нему учета поляризации электронной оболочки C_{60} налетающим пучком фотонов.

2. Временно́е описание фотоионизации сосредоточено на определении времени задержки электрона, покидающего мишень в заданном направлении после поглощения фотона. Как показано в [2–5], время задержки τ физического процесса как функция его энергии ε связано с фазой амплитуды f рассматриваемого процесса следующим соотношением

$$\tau(\varepsilon) = \frac{d}{d\varepsilon}\arg f(\varepsilon) = \frac{d}{d\varepsilon}\arctan\frac{\operatorname{Im} f(\varepsilon)}{\operatorname{Re} f(\varepsilon)} \equiv$$
$$\equiv \operatorname{Im}\left[\frac{1}{f(\varepsilon)}\frac{df(\varepsilon)}{d\varepsilon}\right]. \qquad (1)$$

Оператор фотон-электронного взаимодействия с недипольными поправками низшего порядка по параметру ω/c представляется в так называемой форме “длины” следующим выражением [14]:

$$\hat{M}^r_\kappa = \hat{d}^r_\kappa + \hat{q}^\nabla_\kappa \equiv \omega[(\mathbf{er}) + i(\boldsymbol{\kappa}\mathbf{r})(\mathbf{er})]. \qquad (2)$$

Здесь $\mathbf{e}$ – вектор поляризации фотона, $\boldsymbol{\kappa}$ – его импульс, $|\boldsymbol{\kappa}| = \omega/c$. Для линейно поляризованного света имеем

$$\hat{M}^r_\kappa = r\left[P_1(\cos\theta) + i\frac{\omega}{c} r P_2(\cos\theta)\right]. \qquad (3)$$

В одноэлектронном приближении Хартри–Фока (HF) амплитуда фотоионизации $f^{\mathrm{HF}}(\mathbf{k})$ определяется матричным элементом $\langle\psi^{(-)}_{\mathbf{k}}|\hat{M}^r_\kappa|\phi_i\rangle$, который описывает переход атомного электрона из начального 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 непрерывного спектра электрона с импульсом $\mathbf{k}$ после поглощения линейно поляризованного фотона. В этом случае вектор поляризации направлен вдоль оси z и $z = \sqrt{4\pi/3}\, r Y_{10}(\hat{\mathbf{r}})$[3] [7, 15]. Таким образом, в приближении HF $f(\omega) \Rightarrow f^{\mathrm{HF}}_{n_i l_i}(\varepsilon, \hat{\mathbf{k}})$ определяется следующей формулой, аналогичной (2) в [11], но дополненной другим, именно квадрупольным, приведенным радиальным матричным элементом:

$$f^{\mathrm{HF}}_{n_i l_i}(\varepsilon, \hat{\mathbf{k}}) = \frac{(2\pi)^{3/2}}{k^{1/2}} \times$$
$$\times \left[\sum_{l=l_i\pm 1} e^{i[\delta_l(\varepsilon) - l\pi/2]} Y_{l m_i}(\hat{\mathbf{k}}) \begin{pmatrix} l & 1 & l_i \\ -m_i & 0 & m_i \end{pmatrix} \times\right.$$
$$\times \langle \varepsilon l \| r \| n_i l_i\rangle + \frac{\omega}{c} \sum_{l'=l_i\pm 2.0} e^{i[\delta_{l'}(\varepsilon) - l'\pi/2 + \pi/2]} Y_{l' m}(\hat{\mathbf{k}}) \times$$
$$\left.\times \begin{pmatrix} l' & 2 & l_i \\ -m_i & 0 & m_i \end{pmatrix} \langle \varepsilon l' \| r^2 \| n_i l_i\rangle\right]. \qquad (4)$$

Здесь $\varepsilon = k^2/2$, l, l' обозначают угловой момент вылетающего фотоэлектрона, а $n_i l_i$ – главное квантовое число и угловой момент ионизуемого электрона. Радиальные волновые функции непрерывного спектра нормированы в энергетической шкале согласно соотношению $\langle \varepsilon l | \varepsilon' l\rangle = \delta(\varepsilon - \varepsilon')$, а их асимптотика дается следующей формулой [16]

$$R_{\varepsilon l}(r)\big|_{r\to\infty} = \sqrt{\frac{2}{\pi k}}\frac{1}{r}\sin\left(kr - \frac{l\pi}{2} + \delta_l\right). \qquad (5)$$

Здесь $\delta_l \equiv \delta_l(\varepsilon)$ – фаза рассеяния электрона в сплошном спектре в приближении HF [13–15].

Обычно при измерениях аттосекундной временно́й задержки интерес представляет амплитуда направления вперед [7]. В этом случае нужно заменить $Y_{lm}(\hat{\mathbf{k}} = 0)$ на $\sqrt{(2l+1)/4\pi}\,\delta_{m_0}$. В данном Письме, чтобы лучше отделить недипольный вклад от дипольного, нам также понадобятся амплитуды фотоионизации электрона в направлении назад. Они могут быть получены из (4) заменой $Y_{lm}(\hat{\mathbf{k}} = \pi)$ на $(-1)^l\sqrt{(2l+1)/4\pi}\,\delta_{m_0}$. Чтобы исследовать угловую зависимость времен задержки при любом θ в простейшем случае, рассмотрим только пример с $m_i = 0$.

[3] Знак крыши над вектором, например, в $\hat{\mathbf{r}}$ отмечает единичный вектор в направлении вектора $\mathbf{r}$.

В этом случае член $Y_{lm_i}(\theta_{\mathbf{k}}, \varphi_{\mathbf{k}})$ должен быть заменен на $\sqrt{(2l+1)/4\pi} P_l(\cos\theta)$.

Как видно из (1), на задержку во времени не влияют общие численные факторы в амплитуде, так как они не изменяют производную от фазового сдвига. Поэтому мы можем определить амплитуду фотоионизации, пренебрегая общими факторами. Итак, для целей определения времен задержки в HF, без учета фактора $2^{1/2}\pi/k^{1/2}$, вместо (4) имеем следующую амплитуду фотоионизации

$$l^{\mathrm{HF}}_{n_i l_i}(\varepsilon, \theta_{\mathbf{k}}) \equiv f^{\mathrm{HF}}_{n_i l_i, d}(\varepsilon, \theta_{\mathbf{k}}) + f^{\mathrm{HF}}_{n_i l_i, q}(\varepsilon, \theta_{\mathbf{k}}) =$$

$$= \left[\sum_{l = l_i \pm 1} e^{i[\delta_l(\varepsilon) - l\pi/2]} P_l(\cos\theta_{\mathbf{k}}) \sqrt{2l+1} \begin{pmatrix} l & 1 & l_i \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \times \right.$$

$$\times \langle \varepsilon l \| r \| n_i l_i \rangle + \frac{\omega}{c} \sum_{l' = l_i \pm 2.0} e^{i[\delta_{l'}(\varepsilon) - l'\pi/2 + \pi/2]} \times$$

$$\left. \times P_{l'}(\cos\theta_{\mathbf{k}}) \sqrt{2l'+1} \begin{pmatrix} l' & 2 & l_i \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \langle \varepsilon l' \| r^2 \| n_i l_i \rangle \right]. \tag{6}$$

Здесь $\varepsilon = \omega - \varepsilon_i = k^2/2$, а $\delta_l(\varepsilon)$, $\delta_{l'}(\varepsilon)$ – фазы фотоэлектронов в HF приближении. Видно, что при заданном угле дипольная (первый член) и квадрупольная (второй член) амплитуды в (6) интерферируют, что приводит к разным временам задержки при разных углах θ.

Чтобы получить амплитуды фотоионизации, учитывающие межэлектронные корреляции в RPAE, необходимо заменить в (6) матричные элементы $\langle \varepsilon l \| r \| n_i l_i \rangle$ и $\langle \varepsilon l' \| r^2 \| n_i l_i \rangle$ на $\langle \varepsilon l \| D(\omega) \| n_i l_i \rangle$ и $\langle \varepsilon l' \| Q(\omega) \| n_i l_i \rangle$, соответственно. Последние определяются двумя уравнениями [13, 14]:

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

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

$$\left. + \frac{\langle n_j l_j \| D(\omega) \| \varepsilon' l' \rangle \langle \varepsilon' l', \varepsilon l \| U \| n_j l_j, n_i l_i \rangle}{\omega + \varepsilon' - \varepsilon_{n_i l_i}} \right], \quad \eta \to +0 \tag{7}$$

и

$$\langle \varepsilon l' \| Q(\omega) \| n_i l_i \rangle = \langle \varepsilon l' \| r^2 \| n_i l_i \rangle +$$

$$+ \frac{1}{5} \sum_{\substack{n''l'' \\ n_j l_j}} \int_0^\infty d\varepsilon' \left[\frac{\langle \varepsilon'' l'' \| Q(\omega) \| n_j l_j \rangle \langle n_j l_j, \varepsilon l' \| U \| \varepsilon'' l'', n_i l_i \rangle}{\omega - \varepsilon'' + \varepsilon_{n_i l_i} + i\eta} + \right.$$

$$\left. + \frac{\langle n_j l_j \| Q(\omega) \| \varepsilon'' l'' \rangle \langle \varepsilon'' l'', \varepsilon l' \| U \| n_j l_j, n_i l_i \rangle}{\omega + \varepsilon'' - \varepsilon_{n_i l_i}} \right], \quad \eta \to +0. \tag{8}$$

В формулах (7) и (8) суммирование по $n_j l_j$ включает все занятые электронные подоболочки атома, а суммирование по $n'l'(n''l'')$ включает наряду с дискретными вакантными возбужденными состояниями также интегрирование по непрерывному спектру одноэлектронных возбуждений. Здесь матричные элементы U представляют собой комбинации прямого и обменного кулоновского межэлектронного взаимодействия $V = 1/|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$. Более подробную информацию о решении (7), (8) и соответствующих вычислительных программах можно найти в [14].

Таким образом, с помощью (7) и (8) амплитуда RPAE определяется следующим соотношением:

$$f^{\mathrm{RPAE}}_{n_i l_i}(\varepsilon, \theta_{\mathbf{k}}) \equiv f^{\mathrm{RPAE}}_{n_i l_i, d}(\varepsilon, \theta_{\mathbf{k}}) + f^{\mathrm{RPAE}}_{n_i l_i, q}(\varepsilon, \theta_{\mathbf{k}}) =$$

$$= \left[\sum_{l = l_i \pm 1} e^{i[\delta_l(\varepsilon) - l\pi/2]} P_l(\cos\theta_{\mathbf{k}}) \sqrt{2l+1} \begin{pmatrix} l & 1 & l_i \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \times \right.$$

$$\times \langle \varepsilon l \| D(\omega) \| n_i l_i \rangle + \frac{\omega}{c} \sum_{l' = l_i \pm 2.0} e^{i[\delta_{l'}(\varepsilon) - l'\pi/2 + \pi/2]} \times$$

$$\left. \times P_{l'}(\cos\theta_{\mathbf{k}}) \sqrt{2l'+1} \begin{pmatrix} l' & 2 & l_i \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \langle \varepsilon l' \| Q(\omega) \| n_i l_i \rangle \right]. \tag{9}$$

При вычислении $\arg f^{\mathrm{RPAE}}_{n_i l_i}(\varepsilon, \theta_{\mathbf{k}})$ мы должны учесть вклады первых членов в квадратных скобках в (7), (8) от сингулярностей, определяемые соотношением $\eta \to +0$. Поскольку $\mathrm{Re}\langle \varepsilon l \| D(\omega) \| n_i l_i \rangle$ и $\mathrm{Re}\langle \varepsilon l' \| Q(\omega) \| n_i l_i \rangle$ как функции ω меняют знак, проходя таким образом через нуль, фазы $\arg f^{\mathrm{RPAE}}_{n_i l_i}(\varepsilon, \theta_{\mathbf{k}})$ скачком переходят от $\pi/2$ к $-\pi/2$ в соответствующих точках ω и ε. Эти скачки значительно усложняют числовые вычисления. Но в этих точках производная $d[\arg f(\varepsilon)]/d\varepsilon$, которая входит в определение времен задержки (1), есть гладкая функция ε. Поэтому вместо (1) мы используем в RPAE эквивалентную формулу:

$$\tau^{\mathrm{RPAE}}_{n_i l_i}(\varepsilon, \theta_{\mathbf{k}}) = \frac{[d\,\mathrm{Im}\, f^{\mathrm{RPAE}}_{n_i l_i}(\varepsilon, \theta_{\mathbf{k}})/d\varepsilon] \mathrm{Re}\, f^{\mathrm{RPAE}}_{n_i l_i}(\varepsilon, \theta_{\mathbf{k}}) - [d\,\mathrm{Re}\, f^{\mathrm{RPAE}}_{n_i l_i}(\varepsilon, \theta_{\mathbf{k}})/d\varepsilon] \mathrm{Im}\, f^{\mathrm{RPAE}}_{n_i l_i}(\varepsilon, \theta_{\mathbf{k}})}{[\mathrm{Re}\, f^{\mathrm{RPAE}}_{n_i l_i}(\varepsilon, \theta_{\mathbf{k}})^2 + \mathrm{Im}\, f^{\mathrm{RPAE}}_{n_i l_i}(\varepsilon, \theta_{\mathbf{k}})^2]}. \tag{10}$$

3. Чтобы исследовать времена задержки вылета фотоэлектронов из эндоэдралов A@C_N, мы заменяем C_{60} статическим потенциалом $W(r)$, который соответствует разумному распределению электрических зарядов, и удовлетворительно воспроизводит экспериментальное значение сродства s-электронов в C_{60}^-, как это было сделано недавно в [17]. Потенциал $W(r)$ добавляется к потенциалу атома A в HF. Мы называем соответствующий подход HF_C и RPAE_C. Добавление $W(r)$ влияет на матричные элементы и фазы в HF_C и RPAE_C. Выбран потенциал C_{60} такой же, как в [18], а именно,

$$W(r) = -W_{\max} d^2/[(r-R)^2 + d^2]. \tag{11}$$

В дополнение к статическому потенциалу $W(r)$ важно учитывать поляризацию фуллереновой оболочки, которая существенно изменяет действие падающего светового луча на ионизуемый внутренний атом A. Предполагая для простоты, что атомный радиус r_a много меньше радиуса фуллерена R, в рамках RPAE эффект дипольной и квадрупольной поляризации можно выразить множителями $G^d_{\mathrm{C_N}}(\omega)$ и $G^q_{\mathrm{C_N}}(\omega)$, что позволяет связать амплитуду фотоионизации эндоэдрала в “атомном” RPAE $f^{\mathrm{RPAE}_C}_{n_i l_i}(\varepsilon)$ с амплитудой фотоионизации эндоэдрала с учетом поляризационных факторов $G^d_{\mathrm{C_N}}(\omega)$ и $G^q_{\mathrm{C_N}}(\omega)$ – $f^{\mathrm{A@C}_N}_{n_i l_i}(\varepsilon)$ простым соотношением

$$f^{\mathrm{A@C}_N}_{n_i l_i}(\varepsilon,\theta_{\mathbf{k}}) = G^d_{\mathrm{C_N}}(\omega) f^{\mathrm{RPAE}_{\mathrm{C_N}}}_{n_i l_i, d}(\varepsilon,\theta_{\mathbf{k}}) + + G^q_{\mathrm{C_N}}(\omega) f^{\mathrm{RPAE}_{\mathrm{C_N}}}_{n_i l_i, q}(\varepsilon,\theta_{\mathbf{k}}). \tag{12}$$

Дипольный $G^d_{\mathrm{C_N}}(\omega)$ и квадрупольный $G^q_{\mathrm{C_N}}(\omega)$ поляризационные факторы выражаются через дипольную $\alpha^d_C(\omega)$ и квадрупольную $\alpha^q_C(\omega)$ динамические поляризуемости C_{60} [13, 14]:

$$G^d_{\mathrm{C_N}}(\omega) \simeq [1-\alpha^d_C(\omega)/R^3],\ G^q_{\mathrm{C_N}}(\omega) \simeq [1-\alpha^q_C(\omega)/4R^5]. \tag{13}$$

Дипольная поляризуемость хорошо известна и определяется полным сечением фотоионизации $\sigma(\omega)$ $\mathrm{C_N}$ (см., например, [13]), которое можно измерить и ограничить так называемым дипольным правилом сумм. Что касается $\alpha^q_C(\omega)$, то нет экспериментальных данных, которые могли бы помочь определить эту величину. Пока доступны лишь оценки. Используя (9), (12) и (13), получаем следующее выражение для эндоэдральной амплитуды с недипольными поправками $f^{\mathrm{A@C_N}}_{n_i l_i}(\varepsilon,\theta_{\mathbf{k}})$:

$$f^{\mathrm{A@C_N}}_{n_i l_i}(\varepsilon,\theta_{\mathbf{k}}) \equiv f^{\mathrm{A@C_N}}_{n_i l_i, d}(\varepsilon,\theta_{\mathbf{k}}) + f^{\mathrm{A@C_N}}_{n_i l_i, q}(\varepsilon,\theta_{\mathbf{k}}) =$$

$$= \Bigg[G^d_{\mathrm{C_N}}(\omega) \sum_{l=l_i\pm 1} e^{i[\delta^C_l(\varepsilon) - l\pi/2]} P_l(\cos\theta_{\mathbf{k}}) \times$$

$$\times \sqrt{2l+1} \begin{pmatrix} l & 1 & l_i \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \langle \varepsilon l \| D(\omega) \| n_i l_i \rangle + \frac{\omega}{c} G^q_{\mathrm{C_N}}(\omega) \times$$

$$\times \sum_{l'=l_i\pm 2.0} e^{i[\delta^C_{l'}(\varepsilon) - l'\pi/2 + \pi/2]} P_{l'}(\cos\theta_{\mathbf{k}}) \times$$

$$\times \sqrt{2l'+1} \begin{pmatrix} l' & 2 & l_i \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \langle \varepsilon l' \| Q(\omega) \| n_i l_i \rangle \Bigg]. \tag{14}$$

Заметим, что фазы $\delta^C_l(\varepsilon)$ определены в приближении HF_C. Времена задержки для эндоэдралов $\tau^{\mathrm{A@C_N}}_{n_i l_i}(\varepsilon,\theta_{\mathbf{k}})$ определяются формулой, аналогичной (10), где $f^{\mathrm{RPAE}}_{n_i l_i}(\varepsilon,\theta_{\mathbf{k}})$ заменяется на $f^{\mathrm{A@C_N}}_{n_i l_i}(\varepsilon,\theta_{\mathbf{k}})$.

В исследованиях низкоэнергетической фотоионизации параметр, характеризующий вклад квадрупольного члена по сравнению с дипольным $\omega r_A/c$, мал даже при $(\omega r_A/c) \ll 1$. Однако недипольные члены относительно легко наблюдаются в районе минимумов Купера, интерференционных минимумов дипольной амплитуды [13] или в случаях, когда, например, из-за резонанса квадрупольные члены необычно велики.

Для субвалентных ns-подоболочек атомов благородных газов дипольные матричные элементы аномально подавлены, а квадрупольные члены усилены [13]. То же самое в значительной степени справедливо для субвалентных подоболочек в эндоэдралах благородных газов. Вот почему особый интерес представляют s-подоболочки. Для s-ионизируемых электронов, т.е. для $l_i = 0$, имеем из (9) и (14), исключая общий в обоих членах, не изменяющий времени задержки множитель i, следующие формулы

$$f^{\mathrm{RPAE}}_{n_i 0}(\varepsilon,\theta_{\mathbf{k}}) = e^{i\bar{\delta}_1} \cos\theta_{\mathbf{k}} \tilde{D}_1 - \sqrt{2}\frac{\omega}{c} e^{i\bar{\delta}_2} P_2(\cos\theta_{\mathbf{k}}) \tilde{Q}_2,$$

$$f^{\mathrm{A@C_N}}_{n_i 0}(\varepsilon,\theta_{\mathbf{k}}) = \tag{15}$$

$$G^d e^{i\bar{\delta}_1} \cos\theta_{\mathbf{k}} \tilde{D}_1 - \sqrt{2}\frac{\omega}{c} G^q e^{i\bar{\delta}_2} P_2(\cos\theta_{\mathbf{k}}) \tilde{Q}_2.$$

Здесь $\langle \varepsilon 1 \| D(\omega) \| n_i 0_i \rangle \equiv \tilde{D}_1 \exp[i\Delta_1(\varepsilon)]$, $\tilde{\delta}_1 \equiv \delta_1(\varepsilon) + +\Delta(\varepsilon)$, $\langle \varepsilon 2 \| Q(\omega) \| n_i 0_i \rangle \equiv \tilde{Q}_2 \exp[i\Delta_2(\varepsilon)]$ и $\tilde{\delta}_2 \equiv \delta_2(\varepsilon) + + \Delta_2(\varepsilon)$.

Время задержки для s-подоболочек в RPAE особенно просто выражается для $\omega/c \ll \cos\theta_{\mathbf{k}}$, где оно определяется формулой:

$$\tau^{\mathrm{RPAE}}_{n_i 0}(\varepsilon,\theta_{\mathbf{k}}) \approx \tilde{\delta}'_1 - \frac{\sqrt{2}}{c} \frac{P_2(\cos\theta_{\mathbf{k}})}{\cos\theta_{\mathbf{k}}} \left[\left[\frac{\tilde{Q}_2}{\tilde{D}_1} + \omega \left(\frac{\tilde{Q}_2}{\tilde{D}_1} \right)' \right] \times \right.$$

$$\left. \times \sin(\tilde{\delta}_2 - \tilde{\delta}_1) + \omega \frac{\tilde{Q}_2}{\tilde{D}_1} (\tilde{\delta}'_2 - \tilde{\delta}'_1) \cos(\tilde{\delta}_2 - \tilde{\delta}_1) \right]. \tag{16}$$

Чтобы сравнить недипольные члены для $\tau_{n_i0}^{\mathrm{RPAE}}(\varepsilon,\theta_{\mathbf{k}})$ с членами для сечения $\sigma_{n0}(\omega)$, представим соответствующую формулу для $d\sigma_{n0}(\omega,\theta_{\mathbf{k}})/d\Omega$ из [13]:

$$\frac{d\sigma_{n0}(\omega,\theta_{\mathbf{k}})}{d\Omega}\approx \tag{17}$$

$$\approx\frac{3\sigma_{n0}(\omega)}{8\pi}\sin^2\theta_{\mathbf{k}}\left[1+4\frac{\omega}{c}\frac{\tilde{Q}_2}{\tilde{D}_1}\cos(\tilde{\delta}_2-\tilde{\delta}_1)\cos\theta_{\mathbf{k}}\right].$$

Чтобы получить выражения, подобные (15)–(17), но для эндоэдралов, необходимо заменить $\tilde{Q}_2$, $\tilde{D}_1$, $\tilde{\delta}_2$, и $\tilde{\delta}_1$ на $\tilde{\tilde{Q}}_2=\tilde{G}^q\tilde{Q}_2$, $\tilde{\tilde{D}}_1=\tilde{G}^d\tilde{D}_1$, $\tilde{\tilde{\delta}}_2^C=\tilde{\delta}_2^C+\Delta^q$ и $\tilde{\tilde{\delta}}_1^C=\tilde{\delta}_1^C+\Delta^p$, где используются обозначения $\tilde{G}^{d,q}\exp(i\Delta^{d,q})\equiv G_{\mathrm{C_N}}^{d,q}(\omega)$.

Согласно (15), измеряя время задержки при $\theta_{\mathbf{k}}=\pi/2$, можно напрямую найти недипольный вклад, поскольку дипольный член в (15) равен нулю. Однако согласно (17) сечение рассеяния под этим углом равно нулю. Существенно, что квадрупольный член входит в выражения для времени задержки и сечение фотоионизации в различных комбинациях.

Важно отметить, что при переходе от угла наблюдения $\theta_{\mathbf{k}}$ к углу $\theta_{\mathbf{k}}+\pi$, например, от направления вперед к направлению назад, дипольный вклад во время задержки не меняет своего знака, тогда как квадрупольный вклад меняет. Таким образом, измеряя разницу $\Delta\tau_{n_il_i}^{\mathrm{RPAE}}(\varepsilon,\theta_{\mathbf{k}})\equiv\tau_{n_il_i}^{\mathrm{RPAE}}(\varepsilon,\theta_{\mathbf{k}})-\tau_{n_il_i}^{\mathrm{RPAE}}(\varepsilon,\theta_{\mathbf{k}}+\pi)$ или $\Delta\tau_{n_il_i}^{\mathrm{A@C_N}}(\varepsilon,\theta_{\mathbf{k}})\equiv\tau_{n_il_i}^{\mathrm{A@C_N}}(\varepsilon,\theta_{\mathbf{k}})-\tau_{n_il_i}^{\mathrm{A@C_N}}(\varepsilon,\theta_{\mathbf{k}}+\pi)$, можно получить величины, прямо пропорциональные ω/c.

Конкретные аналитические выражения для разницы во времени $l_i>0$ слишком громоздки, чтобы приводить их здесь. Вместо этого мы представим непосредственно численные результаты для разницы во временах задержки. Заметим, что разница между $d\sigma_{n_il_i}(\varepsilon,\theta_{\mathbf{k}})/d\Omega$ при $\theta_{\mathbf{k}}$ и $\theta_{\mathbf{k}}+\pi$ также пропорциональна $1/c$, что проиллюстрировано для s-подоболочки в (17).

Из (9), (14), (15) и (17) видно, что квадрупольный член содержит новую информацию о процессе фотоионизации: включает другую амплитуду фотоионизации и фактор поляризации, другие разности фаз рассеяния. Существенно, что эти характеристики проявляются в комбинациях, отличных от тех, что входят в недипольные поправки к угловому распределению фотоэлектронов (см. (17)) [13]. Поэтому результаты, которые могут быть получены из исследований недипольных поправок к задержкам во времени, являются дополнительными к результатам, полученным из угловых распределений.

4. Мы провели конкретные расчеты для многоэлектронных атомов Ar, Xe, изоэлектронных им отрицательных ионов $\mathrm{Cl^-}$, $\mathrm{I^-}$ и соответствующих эндоэдралов, состоящих из оболочки фуллерена $\mathrm{C_{60}}$ с одним из атомов/ионов внутри: Ar, $\mathrm{Cl^-}$, Xe, $\mathrm{I^-@C_{60}}$. Мы рассмотрели внешние p- и субвалентные s-подоболочки во всех изученных объектах, наряду с подоболочкой $4d$ в Xe и $\mathrm{I^-}$, а также в их эндоэдралах.

Мы сконцентрируемся здесь на получении данных о недипольных вкладах. Расчеты производятся в RPAE_C. Параметры потенциала (11) такие же, как и в наших недавних работах, например, в [11]. Учет поляризации оболочки фуллеренов в рамках RPAE достигается использованием G-факторов (13), параметры которых такие же, как в [11]. Результаты для эндоэдралов отмечены верхними индексами A@C.

В расчетах определялись только HF фазы рассеяния $\delta_l(\varepsilon)$ (9) и (14). Эти фазы хорошо определены только для короткодействующих потенциалов. Так обстоит дело с фотоионизацией отрицательных ионов и соответствующих эндоэдралов. Для нейтральных атомов и их эндоэдралов вылетающий электрон ощущает поле однозарядного иона. В результате само понятие фазового сдвига теряет смысл. Пробные расчеты показывают, что для рассматриваемых объектов это имеет место при $\varepsilon<0.1$ Ry. Для отрицательных ионов время задержки хорошо определено при любой энергии.

Используя (10), мы вычисляем RPAE_C и, после соответствующей подстановки амплитуд A@C, и время задержки электронов, летящих вперед и назад, т.е. при углах вылета фотоэлектрона $\theta_{\mathbf{k}}=0$ и $\theta_{\mathbf{k}}=\pi$. Эти времена обозначены на рис. 1–4 как fw и bw соответственно. Главный наш результат в данном Письме – разница во временах задержки вперед и назад, которая пропорциональна ω/c. На этих рисунках она изображена на вставках. Энергия фотона выражается в ридбергах (Ry, 1 Ry = 13.6 эВ), а время задержки – в аттосекундах (ас, 1 ас = 10^{-18} с). Мы не приводим здесь результаты расчетов в HF, так как известно, что для рассматриваемых объектов роль поправок RPAE велика [13].

Каждый рисунок включает для данной подоболочки результаты для атома, изоэлектронного отрицательного иона и соответствующих эндоэдралов. Большие отрицательные значения времен задержки противоречат принципу причинности и, как таковые, должны быть отброшены. Однако не слишком большие отрицательные значения совместимы с причинностью из-за квантовой природы процесса фотоионизации (см. [4]). Времена задержки вперед и назад довольно велики, и достигают сотен аттосекунд. Соответствующая разница во времени вперед-назад в Ar характеризуется сильным максимумом, весьма

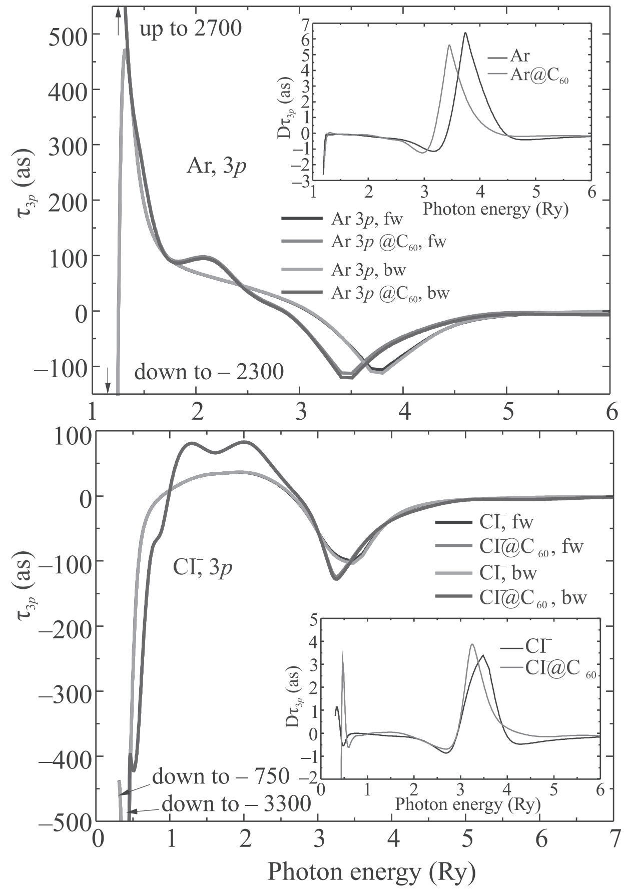

Рис. 1. (Цветной онлайн) Времена задержки фотоэлектронов из $3p$-подоболочки Ar, Cl^- и эндоэдралов $Ar@C_{60}$ и $Cl^-@C_{60}$, испускаемых вперед (fw) и назад (bw), и их разности $\Delta\tau_{3p}(\varepsilon) \equiv \tau_{3p}(\varepsilon,0)-\tau_{3p}(\varepsilon,\pi)$ (вставки), определяемые недипольным вкладом

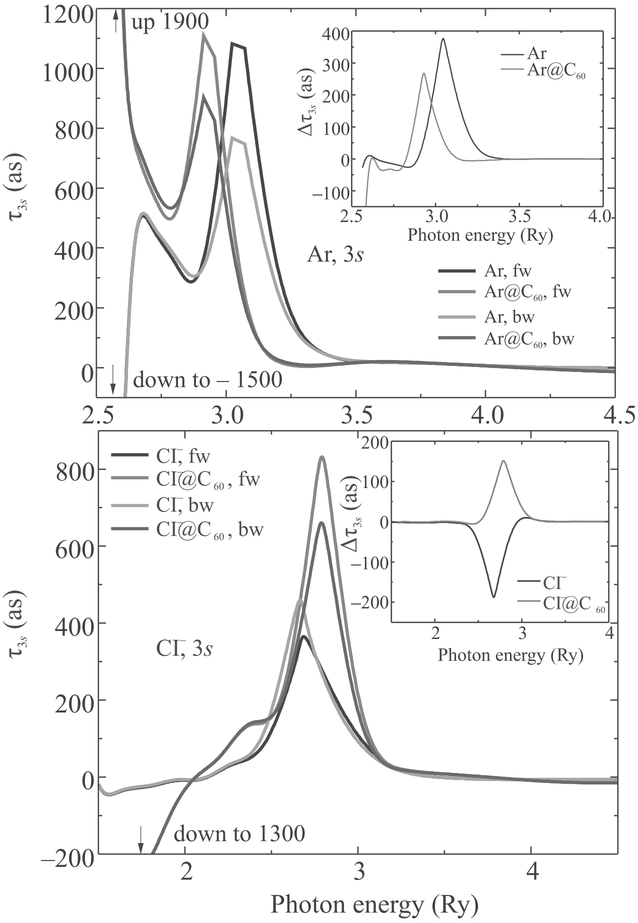

Рис. 2. (Цветной онлайн) Времена задержки фотоэлектронов из $3s$-подоболочки Ar, Cl^- и эндоэдралов $Ar@C_{60}$ и $Cl^-@C_{60}$, испускаемых вперед (fw) и назад (bw), и их разности $\Delta\tau_{3s}(\varepsilon) \equiv \tau_{3s}(\varepsilon,0)-\tau_{3s}(\varepsilon,\pi)$ (вставки), определяемые недипольными вкладами

заметным для $3p$-подоболочки (см. рис. 1) и особенно большим для $3s$-подоболочки в Ar и $Ar@C_{60}$ (см. рис. 2). Влияние оболочки эндоэдрала на времена задержки и соответствующие недипольные поправки заметно для Cl^-, высокий максимум для Cl^- превращается для $Cl^-@C_{60}$ в глубокий минимум (см. рис. 2, вставка). Сильное изменение в $\Delta\tau_{3s}(\varepsilon)$ является следствием малости амплитуд дипольной фотоионизации и большого влияния на них квадрупольного перехода [1, 13]. Поведение времени задержки для $3p$-электронов следует зависимости $3p$-дипольной амплитуды от ω и определяется ее полным доминированием над вкладом квадрупольного перехода.

Мы не приводим результаты для $5p$-фотоэлектронов в Xe и I^-, а также для соответствующих эндоэдралов, так как там ситуация качественно аналогична $3p$ на рис. 1, и из-за нехватки места. На рисунке 3 представлены результаты для $5s$-фотоэлектронов. На $5s$-амплитуду фотоионизации рассматриваемых объектов сильно влияют не только внешние $5p$-электроны, но и электроны промежуточной $4d$-подоболочки. Хорошо известной особенностью $4d$ является ее дипольный Гигантский резонанс, который доминирует в сечении фотоионизации в широкой ω области – примерно от 4 до 10 Ry. Однако для времен задержки $5s$ оказался важен только максимум, который отражает влияние $5p$ на $5s$. Как ни странно, существуют лишь небольшие следы Гигантского резонанса. Максимумы на вставках рис. 3 отражают влияние того факта, что сечение дипольной фотоионизации около 11 Ry имеет минимум Купера [13]. На рисунке 4 показаны результаты для $4d$-подоболочки. Что касается $5s$, то представляет интерес околопороговое поведение, которое дает совершенно разные результаты для Xe и I^-. Никаких существенных следов Гигантского резонанса не наблюдается. Однако в области минимума Купера в сечении фотоioниза-

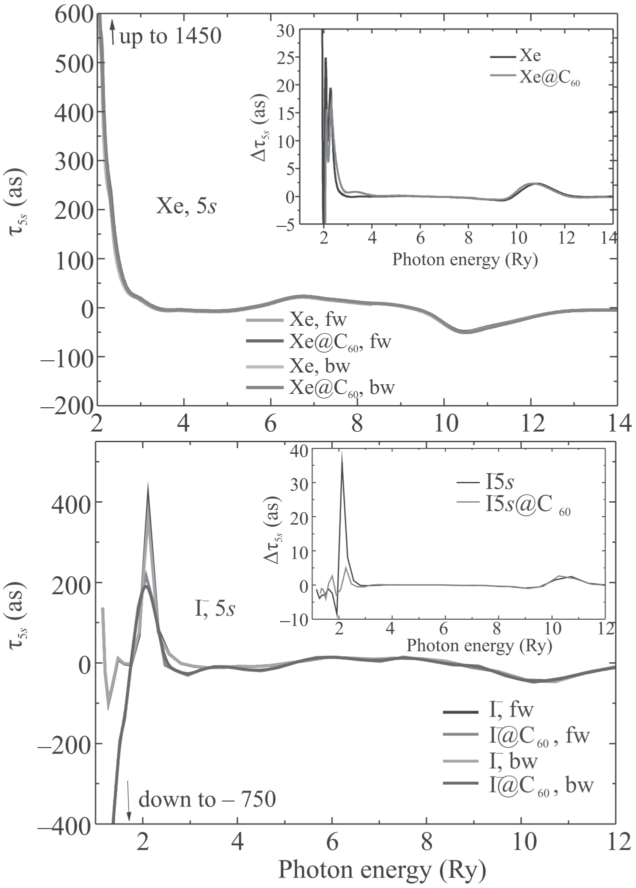

Рис. 3. (Цветной онлайн) Времена задержки фотоэлектронов из 5s-подоболочки Xe, I^- и эндоэдралов Xe@C_{60} и I^-@C_{60}, испускаемых вперед (fw) и назад (bw), и их разности $\Delta\tau_{5s}(\varepsilon) \equiv \tau_{5s}(\varepsilon, 0) - \tau_{5s}(\varepsilon, \pi)$ (вставки), определяемые недипольными вкладами

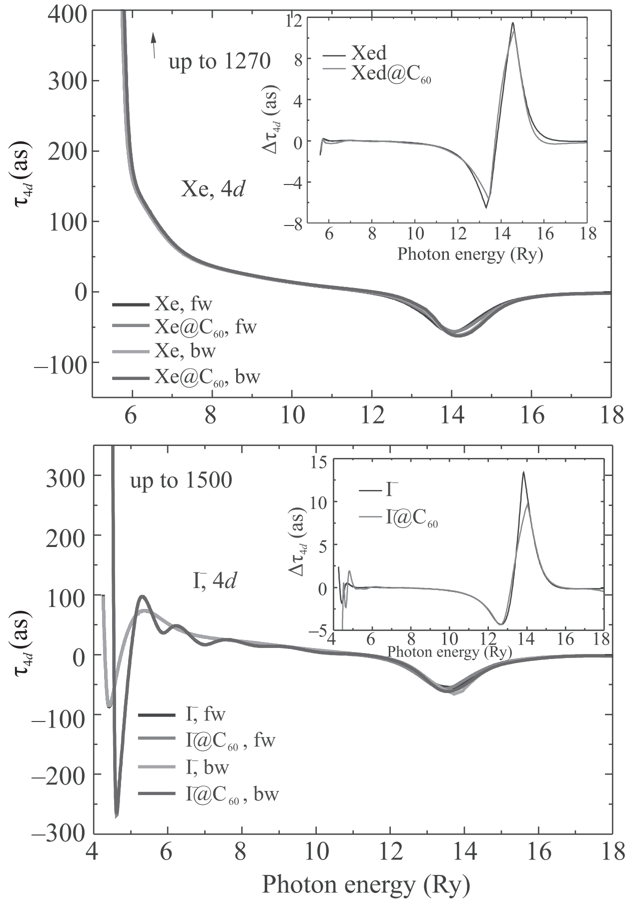

Рис. 4. (Цветной онлайн) Времена задержки фотоэлектронов из $4d$-подоболочки Xe, I^- и эндоэдралов Xe@C_{60} и I^-@C_{60}, испускаемых вперед (fw) и назад (bw), и их разности $\Delta\tau_{4d}(\varepsilon) \equiv \tau_{4d}(\varepsilon, 0) - \tau_{4d}(\varepsilon, \pi)$ (вставки), определяемые недипольными вкладами

ции мы видим заметный минимум времен задержки. Разница во времени для Xe и I^- имеет замечательную вариацию формы типа профиля Фано, которая, однако, не соответствует дискретному уровню. Вместо этого есть след изменения дипольного сечения фотоионизации. Поляризационные факторы влияют в основном на внешнюю подоболочку, и приводят к довольно плавному добавлению к времени задержки около порогов внешних и субвалентных подоболочек в эндоэдралах, соответствующих Ar, Cl^-, Xe, I^-. Естественно, что $4d$-подоболочка достаточно глубокая, а потому роль оболочки C_{60}, кроме как вблизи порога, для всех времен задержки для нее незначительна.

5. В данном Письме мы исследовали амплитуду фотоионизации при сравнительно низких энергиях фотонов, которая включает наряду с основным дипольным также квадрупольный вклад. Имея такую амплитуду, мы впервые демонстрируем, что квадрупольные поправки к временам задержки достаточно заметны, и при определенных условиях могут быть изолированы от дипольных вкладов, и измерены. Особый интерес представляет ситуация для $3s$-подоболочки в Ar, где разница во временах задержки фотоэлектронов, вылетающих вперед и назад, определяемая квадрупольным вкладом, достигает 400 ас.

Использование аттосекундных лазеров для исследования времен задержки – непростая задача, поскольку извлечение из данных эксперимента времени задержки EWS требует избавления от добавок, вносимых свойствами лазерного луча, включая неопределенность в энергии налетающих фотонов (см., например, [11, 19]).

Несмотря на трудности, теоретическое исследование разностей времен задержки и их экспериментальное измерение представляет интерес как возможный источник уникальной информации об ионизуемых мишенях.

1. M. Ya. Amusia, P. U. Arifov, A. S. Baltenkov, A. A. Grinberg, and S. G. Shapiro, Phys. Lett. A **47**(1), 66 (1974).
2. L. E. Eisenbud, *Ph. D. thesis*, Princeton University, Princeton (1948).
3. D. Bohm, *Quantum theory*, Prentice-Hall, N.Y. (1952), ch. 11.
4. E. P. Wigner, Phys. Rev. **98**, 145 (1955).
5. F. T. Smith, Phys. Rev. **118**, 349 (1960).
6. A. S. Kheifets and I. A. Ivanov, Phys. Rev. Lett. **105**, 233002 (2010).
7. A. S. Kheifets, Phys. Rev. A **87**, 063404 (2013).
8. P. C. Deshmukh, A. Mandal, S. Saha, A. S. Kheifets, V. K. Dolmatov, and S. T. Manson, Phys. Rev. A **89**, 053424 (2014).
9. R. Pazourek, S. Nagele, and J. Burgdörfer, Rev. Mod. Phys. **87**, 765 (2015).
10. P. Hockett, E. Frumker, D. M. Villeneuve, and P. B. Corkum, J. Phys. B **49**, 095602 (2016).
11. M. Ya. Amusia and L. V. Chernysheva, JETP Lett. **112**(4), 219 (2020) [Pis'ma v ZhETF **112**(4), 233 (2020)].
12. 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.
13. M. Ya. Amusia, L. V. Chernysheva, and V. G. Yarzhemsky, *Handbook of Theoretical Atomic Physics, Data for Photon Absorption, Electron Scattering, and Vacancies Dwecay*, Springer, Berlin (2012), p. 812.
14. 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.
15. M. Ya. Amusia, *Atomic Photoeffect*, Plenum Press, N.Y.–London (1990), 303 p.
16. L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Quantum Mechanics: Non-Relativistic Theory*, 3rd ed., Pergamon Press, N.Y. (1977).
17. M. Ya. Amusia and L. V. Chernysheva, JETP Lett. **109**(6), 345 (2019) [Pis'ma v ZhETF **109**(6), 355 (2019)].
18. A. S. Baltenkov, S. T. Manson, and A. Z. Msezane, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **48**, 185103 (2015).
19. M. Isinger, R. J. Scuibb, D. Busto, S. Zhong, A. Harth, D. Kroon, S. Nandi, C. L. Arnold, and M. Miranda, Science **358**, 893 (2017).