

9. Электронные корреляции в многоатомных объектах

9.1 Токи увлечения в атомарных газах

В процессе поглощения потока фотонов объемом газа последний поглощает не только их энергию $Q\omega$, но и импульс $Qk = Q\omega/c$, где Q - полное число поглощаемых фотонов. Импульс Qk передается всем ионам и электронам, возникающим вследствие поглощения газом энергии $Q\omega$. Импульс электронов \vec{P}_{el} и ионов \vec{P}_{ion} в сумме равен полному импульсу фотонов Qk : $Qk = |\vec{P}_{el} + \vec{P}_{ion}|$. Если $|\vec{P}_{el}|$ и $|\vec{P}_{ion}|$ одного порядка, скорость направленного движения электронов V_{el} значительно больше чем ионов V_{ion} , а следовательно значительно больше и создаваемый этим движением электронный ток $J_{el} \gg J_{ion}$, названный *током увлечения*. В дипольном приближении угловое распределение фотоэлектронов, согласно (5.1), симметрично относительно замены $\theta = 0$ на $\theta = \pi$, а следовательно, в этом приближении $V_{el} = 0$ и $J_{el} = 0$, и чтобы описать ток, следует выйти за рамки этого приближения. В формировании тока увлечения фотоэлектроны участвуют до тех пор, пока они не сталкиваются с другими атомами (или ионами) газа. Идея существования тока увлечения и формула для его вычисления были предложены в работах [1,2], где можно найти детали вывода. Выражение для тока увлечения, точнее его плотности $j(\omega)$, т.е. величина электронного тока, приходящегося на единицу площади газа-мишени, имеет следующий вид:

$$j(\omega) = \sum_i \frac{W}{\sigma_{el}(\varepsilon_i)} \int \frac{d\sigma_i(\omega)}{d\Omega} \cos\theta d\Omega = \sum_i \frac{Wk\sigma_i(\omega)\gamma_i(\omega)}{\sigma_{el}(\varepsilon_i)}, \quad (9.1)$$

где интегрирование по угловым переменным $d\Omega$ проведено с помощью (5.4) и W - поток фотонов через единицу освещенной поверхности газа. Суммирование в (9.1) производится по всем i оболочкам, которые могут быть ионизованы фотоном с энергией ω , $\sigma_{el}(\varepsilon_i)$ есть сечение упругого рассеяния фотоэлектрона энергии $\varepsilon_i = \omega - I_i$ на атомах газа, а I_i - потенциал ионизации i -ой оболочки. Как следует из (9.1), ток определяется недипольной компонентой углового распределения фотоэлектронов $\gamma_i(\omega)$, выражение для которой даётся формулами, приведенными в Разделе 5.2. По порядку величины ток увлечения значителен, и его появление есть в принципе наблюдаемый эффект. Действительно, согласно (9.1) при потоке $W = 10^{13}$ фотонов/с·см², вполне достижимом для современных накопителей, плотность тока

порядка 10^{-9} A/cm^2 . Величина $j(\omega)$ значительно увеличивается там, где сечение упругого рассеяния мало, и там, где особенно велико сечение фотоионизации $\sigma_i(\omega)$ и недипольный параметр $\gamma_i(\omega)$. Этот параметр особенно велик при наличии дипольных и квадрупольных резонансов. Последний результат наиболее отчетливо следует из выражения для вклада в $\gamma_i(\omega)$ от s электронов (5.8) – $\gamma_0(\omega)$:

$$j_0(\omega) = \sum_s W \frac{3k}{5} \frac{D_s(\omega) Q_s(\omega)}{\sigma_{el}(\epsilon_s)} \quad (9.2)$$

где $D_s(\omega)$ и $Q_s(\omega)$ есть соответственно дипольный и квадрупольный матричные элементы, получаемые решением уравнения ПСФО (3.17).

Конкретный расчет показывает, что $j(\omega)$ как функция энергии кванта ω может менять знак, причем полный импульс фотоэлектронов оказывается существенно отличающимся от полного импульса фотонов. Это значит, что полный импульс отдачи - импульс, передаваемый всем ионам - также оказывается достаточно большим по величине и зависящим от ω .

Многоэлектронные корреляции существенно влияют на ток увлечения - его величину и знак. Для примера, на рис. 9.1 приведены результаты расчета для ряда атомарных газов Ne, Ar, Xe, облучаемых потоком $W = 10^{13} \text{ фотонов/с}\cdot\text{см}^2$ [1,3]. Острые максимумы в $j(\omega)$ для Ar и Xe есть следствие *минимумов Рамзауэра* в сечении упругого рассеяния фотоэлектрона на атомах газа. Видно, что $j(\omega)$ увеличивается в максимуме примерно в 30-50 раз, достигая $4 \cdot 10^{-8} \text{ A/cm}^2$.

Результаты недавних расчётов токов увлечения в атоме Ne приведены на Рис. 9.2 и 9.3 [4]. Оказалось, что зависимость от ω у тока увлечения $j(\omega)$ и параметра $\gamma(\omega)$ (см. раздел 5.2) для $2s$ и $2p$ электронов Ne очень близка, что совсем не очевидно из (9.1). Отметим, что усиление токов увлечения благодаря наличию дипольного и квадрупольного резонансов предсказано в [5] и [6], соответственно.

Тот факт, что под влиянием потока фотонов возникает направленное движение фотоэлектронов и ионов, означает, что на каждую из этих подсистем оказывается световое давление, механизм которого отличен от обыкновенного, связанного с упругим рассеянием фотона на отдельном атоме.

Предсказание тока увлечения ждет своей экспериментальной проверки. Измерение этого тока позволило бы получить информацию о недипольной части сечения фотоионизации и о сечении упругого рассеяния из одного эксперимента.

9.2. Фотоионизация двухатомных молекул.

Успех в использовании ПСФО для расчета сечений фотоионизации атомов стимулировал обобщение этого метода для расчета двухатомных молекул [7]. Первым шагом было создание комплекса программ для вычисления волновых функций основного состояния, а также возбужденных состояний дискретного и непрерывного спектров в молекулярном приближении ХФ. Уравнения ХФ для электронной системы двухатомных молекул имеют вид

$$\left[-\frac{\Delta}{2} - \frac{Z_1}{r_1} - \frac{Z_2}{r_2} + \sum_{j=1}^n a_{ij} J_{ij}(\vec{r}) \right] \varphi_i(\vec{r}) - \sum_{j=1}^n b_{ij} J_{ij}(\vec{r}) \varphi_j(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) + \sum_{j=1}^n \varepsilon_{ij} \varphi_j(\vec{r}) \quad (9.3)$$

где Z_1 и Z_2 – заряды ядер, r_1 и r_2 – расстояния до этих ядер, n – число занятых орбиталей, $J_{ij}(\vec{r})$ представляют собой кулоновские интегралы

$$J_{ij}(\vec{r}) \equiv J_{ij}(\varphi_i(\vec{r}), \varphi_j(\vec{r})) = \int \varphi_i(\vec{r}') |\vec{r} - \vec{r}'|^{-1} \varphi_j^*(\vec{r}') d\vec{r}', \quad (9.4)$$

и значения недиагональных параметров ε_{ij} определяются из условий ортогонализации волновых функций

$$\int \varphi_i^*(\vec{r}) \varphi_j(\vec{r}) d\vec{r} = 0. \quad (9.5)$$

В случае молекулы с заполненными оболочками коэффициенты в уравнениях ХФ равны

$$a_{ij} = 2, \quad b_{ij} = 1, \quad \varepsilon_{ij} = 0 \quad (9.6)$$

Для наиболее эффективного учета симметрии молекулы расчеты проводились в вытянутых сфероидальных координатах, определяемых соотношениями

$$\xi = \frac{r_1 + r_2}{R}, \quad \eta = \frac{r_1 - r_2}{R}, \quad 1 \leq \xi \leq \infty, \quad -1 \leq \eta \leq 1, \quad 0 \leq \varphi \leq 2\pi \quad (9.7)$$

Здесь R – межядерное расстояние, и φ – азимутальный угол, характеризующий поворот вокруг молекулярной оси. Ранее эти координаты использовались только для расчета волновых функций связанных состояний, в то время как процессы с участием электронов непрерывного спектра рассматривались обычно в одноцентровой сферической системе координат. В [7] все волновые функции представлены в виде

разложения по парциальным волнам в сфероидальных координатах. После того как получен необходимый набор хартри-фоковских волновых функций, решение уравнений ПСФО осуществлялось по такой же схеме, как и в сферических координатах. Это позволяет уменьшить число членов разложения, необходимых для достижения заданной точности при расчете фотопоглощения двухатомными молекулами по сравнению с аналогичным разложением в сферической системе координат. Как и в случае расчетов для атомов, волновые функции возбужденных состояний должны определяться в поле однократного иона, что соответствует учету части многоэлектронных корреляций (см. разделы 3.1, 3.2).

В качестве первого шага было рассчитано сечение фотоионизации молекулы водорода H_2 , для которой имеются надежные экспериментальные данные. На рис.9.4 представлены результаты наших расчетов как в приближении ХФ, так и в ПСФО [7,8], в сравнении с последними результатами измерений [9]. Как видно из рисунка, в приближении ХФ сечения в формах длины и скорости ((4.3), см. Раздел 4.1) заметно отличаются друг от друга и от эксперимента, в то время как в ПСФО получено хорошее согласие с экспериментом, а сечения в формах длины и скорости практически совпадают друг с другом. Ранее различными авторами было выполнено несколько расчетов для молекулы H_2 в ПСФО [10-12], однако ни в одном из этих расчетов такого согласия с экспериментом достигнуто не было из-за различных дополнительных приближений, таких как использование одноцентровых разложений, или использование ограниченного базиса хартри-фоковских волновых функций.

Представляет интерес рассмотреть парциальные сечения фотоионизации для различных конечных состояний электрона. На рис. 9.5 приведены результаты таких расчетов в ПСФО [8], из которых следует, что в $p\sigma$ парциальной волне имеется куперовский минимум, ранее никем не отмеченный. Этот факт интересен тем, что в атомах куперовские минимумы возникают только при ионизации оболочек, волновые функции которых имеют корни, в то время как $1s\sigma$ функция в молекуле H_2 корней не имеет. Благодаря этому куперовскому минимуму отношение сечений в π и σ каналах резко меняется в окрестности минимума, как это показано на рис. 9.6, в то время как в отсутствие куперовского минимума это отношение примерно постоянно и равно 2. В настоящее время существует метод измерения таких сечений при условии, что молекулярный ион диссоциирует достаточно быстро [13].

В последнее время появилась возможность измерять угловые распределения фотоэлектронов, выбитых из ориентированных в пространстве молекул. В связи с этим представляет интерес изучить угловые распределения фотоэлектронов, выбитых из ориентированных молекул H_2 как простейший пример. Расчеты проводились с помощью компактной формулы, записанной в фотонной системе координат следующим образом

$$I(\vec{p}, \vec{n}) = \sqrt{3}\sigma(\omega) \sum_{k,L,N} a_{LN}^k \sum_q \rho_{kq}^\gamma Y_{kq}^{LN}(\vec{p}, \vec{n}) \quad (9.8)$$

где \vec{p} - импульс электрона, \vec{n} - направление молекулярной оси, $Y_{kq}^{LN}(\vec{p}, \vec{n})$ - биполярные сферические гармоники, определяемые соотношением [14]

$$Y_{kq}^{LN}(\vec{p}, \vec{n}) = (-1)^{L-N+q} \sqrt{k} \begin{pmatrix} L & N & k \\ M_L & M_N & -q \end{pmatrix} Y_{LM_L}(\vec{p}) Y_{NM_N}(\vec{n}) \quad (9.9)$$

ρ_{kq}^γ - мультиполи состояний фотона, которые выражаются через параметры Стокса S_i следующим образом

$$\begin{aligned} \rho_{00}^\gamma &= \frac{1}{\sqrt{3}}, & \rho_{10}^\gamma &= \frac{S_3}{\sqrt{2}}, & \rho_{20}^\gamma &= \frac{1}{\sqrt{6}}, \\ \rho_{1\pm 1}^\gamma &= \rho_{2\pm 1}^\gamma = 0, & \rho_{2\pm 2}^\gamma &= -\frac{1}{2}(S_1 \mp iS_2). \end{aligned} \quad (9.10)$$

Динамические параметры a_{LN}^k в (9.8) зависят от дипольных матричных элементов и даются уравнением

$$\begin{aligned} a_{LN}^k &= \frac{\sqrt{3}}{B} \sum_{l_1, l_2} \sum_{m_1, m_2} \sum_M \sqrt{l_1 l_2 \tilde{L} \tilde{N}} (i)^{l_2 - l_1} \exp[i(\delta_{l_1 m_1} - \delta_{l_2 m_2})] (-1)^{l_1 - m_1 - m_2 + k} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & L \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \times \\ &\times \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & L \\ m_1 & -m_2 & -M \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 1 & k \\ m_1 & -m_2 & -M \end{pmatrix} \begin{pmatrix} L & k & N \\ M & -M & 0 \end{pmatrix} \langle \varepsilon l_1 m_1 \| d_{m_1} \| 0 \rangle \langle 0 \| d_{m_2}^* \| \varepsilon l_2 m_2 \rangle \end{aligned} \quad (9.11)$$

На рис. 9.7 приведены результаты расчетов угловых распределений фотоэлектронов в ПСФО для энергии фотона 20 эВ [8]. Там же приведена геометрия эксперимента, для которой выполнены расчеты.

Рассмотрены различные поляризации фотонов, циркулярная, линейная, а также неполяризованный свет. Из рисунков следует, что при поглощении линейно поляризованного света электроны вылетают преимущественно в направлении вектора поляризации фотона независимо от ориентации молекулярной оси. При поглощении неполяризованного света электроны вылетают почти изотропно в плоскости, перпендикулярной пучку фотонов, в которой расположен электрический вектор. Такое

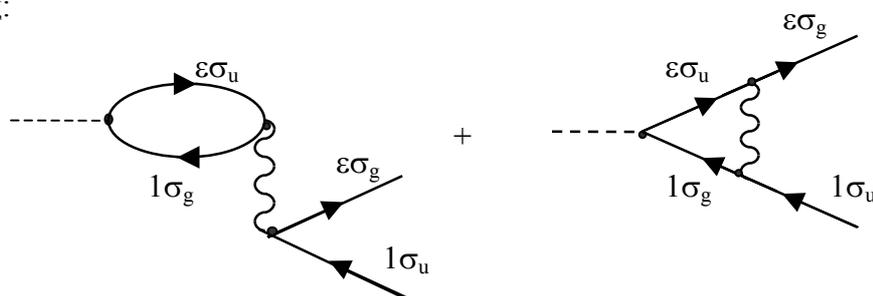
поведение угловых распределений обусловлено тем, что дипольные матричные элементы для переходов в $р\pi$ и $р\sigma$ состояния при этой энергии фотонов примерно равны, в то время как другие переходы слабы. Действительно, переходы в $р\sigma$ состояния дают основной вклад при поляризации света параллельной молекулярной оси, а переходы в $р\pi$ состояния - при поляризации света перпендикулярной молекулярной оси, и равенство соответствующих матричных элементов объясняет описанное выше поведение. Наконец, при поглощении циркулярно поляризованного света угловое распределение имеет главный максимум под углом, близким к 45 градусам к молекулярной оси.

Описанный выше метод был использован для расчета парциальных и полных сечений фотоионизации всех оболочек молекулы N_2 [15-16]. На рис. 9.8 приведено полное сечение фотоионизации валентных оболочек молекулы N_2 , рассчитанное в ПСФО [15], а также измеренное различными авторами: Wight et al [17], Cole et al [18], и Samson et al [19]. И здесь получено хорошее согласие с экспериментом. Не удалось лишь описать небольшой максимум, появляющийся при энергии фотонов около 23 эВ, который обусловлен двухэлектронными возбуждениями молекулы. Последние не могут быть учтены в рамках приближения ПСФО.

Аналогичный расчет был выполнен также для К-оболочек молекулы N_2 [16,20]. Наиболее известной особенностью фотоионизации К-оболочек в двухатомных молекулах является появление широкого резонанса за порогом ионизации, называемого резонансом формы, который отсутствует в спектрах фотоионизации атомных К-оболочек. Как было показано в работе [21], резонанс формы обусловлен рассеянием $р$ -волны, первоначально вылетающей при ионизации К-оболочки, сферически несимметричным молекулярным потенциалом. Считалось, что резонанс формы возникает только при ионизации $1\sigma_g$ оболочки, в то время как сечение фотоионизации $1\sigma_u$ оболочки остается гладким. Согласно одночастичным расчетам [21], в максимуме резонанса сечение фотоионизации $1\sigma_g$ оболочки на порядок превосходит сечение ионизации $1\sigma_u$ оболочки. Это позволяет предположить, что в окрестности резонанса формы многоэлектронные корреляции, обусловленные взаимодействием этих переходов, будут давать существенный вклад в сечение фотоионизации для слабого перехода. Расчеты [16] подтвердили такое предположение.

Взаимодействие между оболочками молекулы учитывалось так же, как это делалось для отдельного атома и описано в Разделе 3.2. Фейнмановские диаграммы,

представляющие корреляции между $1\sigma_g$ - и $1\sigma_u$ -оболочками молекулы N_2 в низшем порядке теории возмущений по кулоновскому взаимодействию, имеют, согласно (3.19), вид:



Так как релаксация остова играет обычно большую роль при ионизации К-оболочек, расчеты были выполнены в приближении ПСФО с использованием хартри-фоковских волновых функций конечных состояний, найденных в самосогласованном поле остова с дыркой в К-оболочке. Иначе говоря, расчеты проводились в рамках метода ОПСФО, описанного выше в Главе 3. Кроме того, ранее было показано [22], что колебательное движение заметно влияет на резонанс формы. Поэтому колебательное движение в основном состоянии молекулы также было учтено. С этой целью сначала вычислялись сечения фотоионизации в ПСФО для нескольких фиксированных межъядерных расстояний R , $\sigma(\omega, R)$. Затем для каждой энергии фотона ω производилось усреднение по межъядерным расстояниям с помощью соотношения

$$\sigma_{av}(\omega) = \int \chi_i^2(R) \sigma(\omega, R) dR, \quad (9.12)$$

где $\chi_i(R)$ есть колебательная функция начального состояния молекулы. Полученные таким способом парциальные сечения фотоионизации К-оболочек молекулы N_2 приведены на Рис.9.9 вместе с экспериментально измеренным полным сечением из [23]. Учет многоэлектронных корреляций привел к тому, что сечение ионизации $1\sigma_u$ оболочки выросло в резонансе в три раза, в то время как сечение ионизации $1\sigma_g$ оболочки слегка уменьшилось, так что они стали сопоставимы друг с другом по величине.

Из этого следует, что резонанс формы возникает не только в $1\sigma_u$ оболочке, как это считалось ранее, но одновременно в обеих К-оболочках. Ситуация здесь подобна эффекту взаимодействия внутри спиновое дублета $3d_{5/2,3/2}$ в изолированном атоме, что обсуждалось в Разделе 4.5.

Измерить непосредственно парциальные сечения ионизации $1\sigma_g$ и $1\sigma_u$ оболочек по отдельности весьма трудно из-за их очень малого энергетического расщепления

(около 0.1 эВ). В работе [20] было показано, что большое сечение фотоионизации $1\sigma_u$ оболочки в резонансе косвенно подтверждается измерениями углового распределения фотоэлектронов, выбитых из ориентированных в пространстве молекул, которое не удается описать в одночастичном приближении. Наконец, совсем недавно в работе [24] удалось непосредственно измерить парциальные сечения ионизации $1\sigma_g$ и $1\sigma_u$ оболочек. Результаты этих измерений приведены на рис. 9.10 вместе с данными расчетов в ПСФО. Эксперимент подтверждает существование максимума в сечении ионизации $1\sigma_u$ оболочки, и отличие теории от эксперимента проявляется в основном лишь в отличии положения максимума резонанса формы.

Другим важным аспектом в исследованиях фотоионизации молекул явилось исследование угловых распределений фотоэлектронов с определенной ориентацией спина, выбитых из неориентированных (вращающихся) молекул [25]. Так как этот процесс характеризуется теми же тремя векторами, что и в атомах, угловое распределение описывается попрежнему уравнением (5.26), в котором, однако, параметры определяются другими, чем в атомах, уравнениями.

9.3. Фотоэмиссия из твердых тел

Результаты, полученные для изолированных атомов и молекул, оказались применимыми при исследовании фотоэмиссии из твердых тел, а также из атомов и молекул, адсорбированных поверхностью. Так, в работе [26] впервые было показано, что ориентированные молекулы любой структуры, в том числе двухатомные, обладают своего рода оптической активностью. Она проявляется в том, что поток фотоэлектронов, вылетающих под определенным углом, оказывается различным при поглощении правополяризованного и левополяризованного излучений. Это явление было названо Круговым Дихроизмом в Угловом Распределении (КДУР). В отличие от обычной оптической активности (кругового дихроизма в фотопоглощении), которая обусловлена интерференцией электрического и магнитного дипольных членов и вследствие этого мала, так что обычно наблюдается лишь при макроскопических толщинах образца, КДУР для ориентированных молекул возникает уже в электрическом дипольном приближении и потому не содержит малого параметра. Впоследствии было показано [27,28], что имеет место также Линейный Дихроизм в Угловом Распределении (ЛДУР), то есть разность между фотоэлектронными потоками под заданным углом при поглощении линейно поляризованного излучения двух

взаимно перпендикулярных поляризаций. Эти предсказания послужили основой для возникновения нового направления в изучении фотоэмиссии атомов и молекул, адсорбированных поверхностью, а также чистых поверхностей [29,30]. В частности, в работе [29] было продемонстрировано, что из измерений КДУР можно получить информацию об ориентации адсорбированной молекулы относительно направления нормали к поверхности. В случае фотоэмиссии из чистых поверхностей было предложено рассматривать фотоэмиссию из ориентированного кластера, состоящего из нескольких атомов и имеющего необходимую симметрию [31]. Такая модель позволяет качественно описать угловую зависимость фотоэлектронного тока от структуры поверхности.

Важным направлением в исследованиях ферромагнетиков стало измерение Магнитного Дихроизма в Угловом Распределении (МДУР) фотоэлектронов, открытого в 1990 г. [32]. МДУР есть разность между потоками фотоэлектронов, выбитых под заданным углом излучением определенной поляризации для двух противоположных (или взаимно перпендикулярных) направлений магнетизации образца. В работе [33] было впервые дано последовательное объяснение этого эффекта для промежуточных и внутренних оболочек на основе теории фотоионизации поляризованных атомов, развитой в [34]. В основе объяснения лежит предположение о том, что дырочное состояние, возникающее после ионизации, за счет обменного взаимодействия с незаполненной валентной оболочкой расщеплено по энергии на магнитные подуровни с различной проекцией полного момента на направление магнетизации. Вследствие этого соответствующая линия в фотоэлектронном спектре уширяется, и интенсивность различных магнитных подуровней зависит как от поляризации излучения, так и от направления магнетизации. Теория правильно воспроизводит все качественные особенности МДУР, обнаруженные экспериментально для циркулярно и линейно поляризованного излучения [35]. Более того, теория предсказывает существование МДУР при использовании неполяризованного излучения, что позднее было подтверждено экспериментально [36].

Рассмотрим более подробно описание МДУР. В его основе лежит уравнение для углового распределения фотоэлектронов, выбитых из поляризованных атомов [34]

$$I^j(\vec{k}, \vec{n}) = \sigma^j(\omega) \sqrt{3j} \sum_{k,L,N} C_{kLN}^j \rho_{N0}^{\vec{n}} \rho_{kq}^{\gamma} \begin{pmatrix} k & L & N \\ q & M & \nu \end{pmatrix} Y_{LM}^*(\vec{k}) Y_{N\nu}^*(\vec{n}) \quad (9.13)$$

Здесь \vec{n} - направление поляризации атома, $\rho_{N0}^{\vec{n}}$ – мультиполи состояний, описывающие поляризацию начального состояния атома, \vec{k} - направление вылета фотоэлектрона, C_{kLN}^j - безразмерные параметры, подобные параметру анизотропии β . Используя это уравнение, можно получить следующее выражение для МДУР при поглощении линейно поляризованного излучения (ЛМДУР) [33]

$$I_{\text{ЛМДУР}}^j(\vec{k}, \vec{n}) \equiv I^j(\vec{k}, \vec{n}) - I^j(\vec{k}, -\vec{n}) = \frac{3i}{4\pi} \sigma^j(\omega) \sqrt{2j+1} \times \quad (9.14)$$

$$C_{221}^j \rho_{10}^{\vec{n}} \left\{ (\vec{k} \cdot \vec{q})(\vec{q}[\vec{k} \times \vec{n}]) \pm [(\vec{k} \cdot \vec{q})(k_x n_y + n_x k_y) - 2(\vec{n} \cdot \vec{q})k_x k_y] \right\}$$

где \vec{q} – направление пучка света, \vec{n} – направление магнетизации образца. Система координат указана на рис. 9.11, знак \pm указывает на направление поляризации света, плюс соответствует s -поляризации, минус - p -поляризации (см. Рис. 9.11). Для s -поляризации света это уравнение дает нулевой ответ для МДУР для обоих направлений магнетизации \vec{n} и \vec{n}' , в соответствии с результатами измерений [36]. Для p -поляризации света при $\vec{n} \perp \vec{q}$ получаем

$$I_{\text{ЛМДУР}}^j = \frac{3i}{2\pi} \sigma^j(\omega) \sqrt{2j+1} C_{221}^j \rho_{10}^{\vec{n}} \sin \theta \cos \theta \quad (9.15)$$

где угол θ указан на рис. 9.11. Это выражение пропорционально ориентации дырочного состояния, определяемой мультиполем состояния $\rho_{10}^{\vec{n}}$.

В работе [37] был измерен магнитный дихроизм при поглощении s -поляризованного излучения для двух направлений магнетизации, параллельном и перпендикулярном поляризации излучения. Соответствующее теоретическое выражение имеет вид

$$I_{\perp}^j(\vec{k}, \vec{n}) \equiv [I^j(\vec{k}, \vec{n}) - I^j(\vec{k}, \vec{n}')]_{\vec{k} \perp \vec{n}} = -\frac{\sigma^j(\omega)}{4\pi} \sqrt{2j+1} \rho_{20}^{\vec{n}} \left[\frac{3}{\sqrt{2}} C_{202}^j + 3\sqrt{\frac{5}{7}} C_{222}^j + \frac{3}{2\sqrt{7}} C_{242}^j \right] \quad (9.16)$$

Эта формула была использована для расчета в конкретном случае фотоэмиссии из $3p_{3/2}$ подболочки Fe [33]. В расчете были использованы мультиполи состояний, приведенные в Таблице 9.1. Было также использовано предположение, что фотоэлектронный спектр можно представить как суперпозицию четырех лоренцианов равной интенсивности, соответствующих четырем магнитным подуровням $3p_{3/2}$ подболочки. Полученный таким способом ответ приведен на рис. 9.12 вместе с экспериментальными данными [37]. Как видно из рисунка, ответ оказался не только в качественном, но и в хорошем количественном согласии с экспериментом. Измерения МДУР позволяют исследовать доменную структуру поверхностей. В настоящее время

в различных странах ведутся работы по созданию фотоэлектронной микроскопии поверхностей на базе измерений МДУР и КДУР

Таблица 9.1. Мультиполи состояний для магнитных подуровней $np_{3/2}$ оболочек.

m_j	3/2	1/2	-1/2	-3/2
ρ_{00}^n	1/2	1/2	1/2	1/2
ρ_{10}^n	$\frac{3}{2\sqrt{5}}$	$\frac{1}{2\sqrt{5}}$	$-\frac{1}{2\sqrt{5}}$	$-\frac{3}{2\sqrt{5}}$
ρ_{20}^n	1/2	-1/2	-1/2	1/2
ρ_{30}^n	$\frac{1}{2\sqrt{5}}$	$-\frac{3}{2\sqrt{5}}$	$\frac{3}{2\sqrt{5}}$	$-\frac{1}{2\sqrt{5}}$

9.4. Сечения фотоионизации и угловые распределения атомов внутри фуллереновой оболочки

Сравнительно недавно в лабораторных условиях были созданы новые атомоподобные объекты. Оказалось, что внутренняя пустая область фуллеренов, в особенности C_{60} , может быть заполнена различными атомами, практически любым элементом периодической таблицы Менделеева, образуя то, что называется *эндохедральным* атомом А и обозначается $A@C_{60}$. Несомненно, что в электронном рассеянии на $A@C_{60}$ и его фотоионизации велика роль многоэлектронных корреляций. Впечатляющей демонстрацией этого является наличие гигантского резонанса в самой молекуле C_{60} . Этот резонанс проявляется в виде мощного максимума, сила осциллятора которого составляет 170-180 единиц, в отличие от атомного гигантского резонанса в I, Xe, Cs и т.п., описанного в Разделе 4.2, составляющего 5-10 единиц.

Энергия гигантского резонанса фуллерена определяется в принципе решением уравнения (3.17), где суммирования проводятся соответственно по всем занятым и свободным состояниям всех атомов, входящих в C_{60} . Аналогично должен существовать и гигантский резонанс в $A@C_{60}$, который также описывается (3.17), но включает еще и состояния атома А. Программа подобного, достаточно аккуратного расчета, в котором фигурирует множество ядер и электронов, едва ли реалистична. С другой стороны, поскольку внутренняя полость C_{60} заметно больше, чем многие атомы, естественно в применении к $A@C_{60}$ задачу упростить, рассматривая по отдельности то, как оболочка C_{60} воздействует на А и меняет, к примеру, сечение его фотоионизации, и обратно, как

присутствие A , «распирая» C_{60} , меняет, к примеру, положение и ширину гигантского резонанса C_{60} .

В этом разделе сосредоточимся на первой из задач, а именно на том, как сказывается оболочка C_{60} на фотоионизации заключенного в ней атома A . Будет рассмотрено влияние фуллереновой оболочки на парциальные сечения фотоионизации, на дипольные и недипольные амплитуды переходов эндохedralного атома $A@C_{60}$. Расчеты, выполненные в ряде работ [38-49], показывают, что фуллереновая оболочка действует как резонатор, вызывая появление дополнительных резонансов (см. [44,48,49]), называемых *резонансами ограничения*, в полных сечениях эндохedralного атома $A@C_{60}$. Было обнаружено [48], что заключение атома водорода (или водородоподобных ионов) в C_{60} ведет к резонансной структуре в одном из недипольных параметров углового распределения фотоэлектронов.

Как отмечалось выше, описание взаимодействия электромагнитного излучения с фуллеренами является очень сложной теоретической проблемой, на порядки сложнее, чем расчет изолированного атома. Поэтому, чтобы иметь некоторую общую идею влияния фуллереновой оболочки на заключенный в ней атом, неизбежно использование приближений, значительно упрощающих рассмотрение. Эти упрощения облегчаются тем, что размер фуллереновой оболочки намного больше, чем радиус оболочек заключенного внутри атома. Поэтому в хорошем приближении волновая функция начального состояния атома $A@C_{60}$ может считаться такой же, как волновая функция изолированного атома A . Окружающие атомы углерода молекулы C_{60} должны быть учтены только при описании конечного состояния процесса фотоионизации через молекулярную волновую функцию сплошного спектра.

В дальнейшем сосредоточимся на фотоэлектроне с низкой энергией, т.е. с длиной волны $\lambda = 2\pi/k$, (здесь k - импульс фотоэлектрона), которая порядка или больше, чем расстояние между атомами углерода C , образующими фуллереновую оболочку. В этом случае истинный потенциал C_{60} может быть хорошо аппроксимирован потенциалом сферической оболочки, образованной «размазанными» по сфере атомами углерода. Даже для фотоэлектронов с относительно высокими энергиями усредненный сферический потенциал оболочки фуллерена является неплохим приближением, хотя он и игнорирует эффекты молекулярного поля C_{60} , связанные, в частности, с отклонением от сферической симметрии [42,43]. Таким образом, при описании фотоионизации атома $A@C_{60}$ истинный потенциал фуллереновой оболочки заменяется

на сферически симметричный феноменологический потенциал $V(r)$. Он сконцентрирован на поверхности оболочки, и его параметры определяются экспериментальными данными для пустой фуллереновой оболочки.

Если длина волны фотоэлектрона λ порядка расстояния между соседними атомами C , она очевидно больше, чем толщина сферической оболочки, где $V(r) \neq 0$. Поэтому мы представим сферическую оболочку как имеющую нулевую толщину. Это позволяет определить волновую функцию сплошного спектра «сшиванием» внутреннего и внешнего решений уравнения Шредингера для фотоэлектрона на границе C_{60} . Здесь ситуация подобна ядерной физике, где рассеяние нуклона низкой энергии может быть описано логарифмической производной волновой функции в пределе $r \rightarrow 0$. Эта производная, в свою очередь, определяется энергией связи нуклона в дейтоне. [50]. В рассматриваемом здесь случае граничное условие волновой функции фотоэлектрона накладывается не при нуле, а на сфере с радиусом фуллерена R . Этот метод определения волновой функции эквивалентен представлению потенциала оболочки C_{60} как «потенциала пузырька» $V(r) = -V_0 \delta(r - R)$. Здесь R - радиус фуллерена, который берется из эксперимента, а V_0 - эффективная сила δ -потенциала, определяемая энергией сродства электрона с «пустой» молекулой C_{60} .

Как и любое упрощение, «потенциал пузырька» имеет свою ограниченную область применения. Но его использование целесообразно при описании электронных процессов, включающих C_{60} , для которых детали волновой функции внутри сферического слоя (где сконцентрированы атомы C) не важны. Среди этих процессов - фотоотрыв отрицательных ионов C_{60}^- [51], упругое рассеяние медленных электронов фуллеренами [52], резонансы «ограничения» в фотоионизации атомов $A@C_{60}$ [44,47] и другие. В этом разделе мы используем «потенциал пузырька», чтобы моделировать действительный потенциал и описать парциальные сечения фотоионизации $\sigma_{nl}^e(\omega)$, дипольные $\beta_{nl}^e(\omega)$ и недипольные $\gamma_{nl}^e(\omega)$ параметры в угловом распределении фотоэлектронов для nl подоболочки эндохедральных атомов.

Используемые формулы взяты из [44,46]. Здесь мы представляем необходимые основные результаты. Для атома A , расположенного в центре C_{60} оболочки, проблема расчета волновой функции электрона в сплошном спектре в одноэлектронном приближении сводится к решению одномерного уравнения Шредингера, в котором «потенциал пузырька» добавляется к потенциалу изолированного атома A . Очевидно,

что решения этого уравнения внутри и вне сферы радиуса R есть волновые функции изолированного атома A . Поэтому внутри потенциального пузырька волновая функция сплошного спектра $\chi_{kl'}(r)$ отличается только коэффициентом нормировки, зависящим от энергии фотоэлектрона $\varepsilon = \kappa^2 / 2$, от регулярного при $r \rightarrow 0$ решения $u_{kl}(r)$ уравнения Шредингера для свободного атома, т.е. $\chi_{kl'}(r) = T_l(k)u_{kl'}(r)$, где l' есть угловой момент фотоэлектрона, $l' = l + 1$. Вне δ -сферы функция $\chi_{kl}(r)$ есть линейная комбинация регулярного $u_{kl}(r)$ и нерегулярного $v_{kl}(r)$ решений уравнения. Коэффициенты линейной комбинации определяются условием «сшивания» волновых функций сферической оболочки при $r = R$. Дополнительный сдвиг фазы $\Delta_l(k)$ волновой функции, вызванный рассеянием фотоэлектрона на «потенциале пузырька», и коэффициенты $T_l(k)$ определяются условиями «сшивания» при $r = R$ с помощью следующих соотношений

$$\tan \Delta_l(k) = \frac{u_{kl}^2(R)}{u_{kl}(R)v_{kl}(R) - k / \Delta L} \quad (9.17),$$

$$T_l(k) = \cos \Delta_l(k) \left[1 - \tan \Delta_l(k) \frac{v_{kl}(R)}{u_{kl}(R)} \right]. \quad (9.18)$$

Здесь ΔL - разрыв логарифмической производной волновой функции при $r = R$, связанный с радиусом фуллерена R и электронным сродством I пустого C_{60} соотношением $\Delta L = -2V_0 = -\beta(1 + \coth \beta R)$, где $\beta = \sqrt{2I}$. Заметим, что в уравнении (9.17) мы учитываем, что вронскиан радиального уравнения Шредингера задается уравнением $W_{kl}(k) = u_{kl}(r)v'_{kl}(r) - u'_{kl}(r)v_{kl}(r) = k \neq 0$.

Пока размер атомной подоболочки меньше, чем размер C_{60} , матричные элементы для электронного перехода в сплошной спектр формируются около атома A , т.е. полностью внутри сферы C_{60} . Поэтому эти амплитуды совпадают с амплитудами соответствующих переходов в свободном атоме, за исключением множителя $T_l(k)$. Из-за связи между осцилляциями волновых функций внутри и вне сферы коэффициенты $T_l(k)$ имеют резонансный характер. Поэтому существуют резонансы в матричных элементах переходов для эндохеральных атомов, которые переходят в резонансы *ограничения* в полном сечении фотоионизации [44,46,48].

Выражения для всех этих характеристик могут быть получены просто из общих выражений для сечения, дипольных и недипольных параметров асимметрии для

свободных атомов [53,54], где необходимо только заменить дипольные $d_{l\pm 1}$ и квадрупольные $q_{l\pm 2,0}$ матричные элементы выражениями $d_{l\pm 1} \rightarrow T_{l\pm 1}d_{l\pm 1}$ и $q_{l\pm 2,0} \rightarrow T_{l\pm 2,0}q_{l\pm 2,0}$, соответственно, а фазовые сдвиги волновых функций фотоэлектронов для свободного атома $\delta_{l\pm 1}(k)$ и $\delta_{l\pm 2,0}(k)$ на суммы фаз: $\delta_{l\pm 1} \rightarrow \delta_{l\pm 1} + \Delta_{l\pm 1}$ и $\delta_{l\pm 2,0} \rightarrow \delta_{l\pm 2,0} + \Delta_{l\pm 2,0}$ соответственно.

Рассмотрим парциальное сечение фотоионизации nl оболочки. Оно равно сумме парциальных вкладов

$$\sigma_{nl}(\omega) = \sigma_{nl \rightarrow \varepsilon, l+1}(\omega) + \sigma_{nl \rightarrow \varepsilon, l-1}(\omega). \quad (9.19)$$

Пользуясь описанной выше процедурой, получаем выражение для сечения

$$\sigma_{nl}(\omega) = T_{l+1}^2 \sigma_{nl \rightarrow \varepsilon, l+1}^A(\omega) + T_{l-1}^2 \sigma_{nl \rightarrow \varepsilon, l-1}^A(\omega). \quad (9.20)$$

Здесь $\sigma_{nl \rightarrow \varepsilon, l\pm 1}^A(\omega)$ суть *атомные* парциальные сечения фотоионизации, соответствующие переходам $nl \rightarrow \varepsilon, l \pm 1$, и определяемые формулой (4.1), а $T_{l\pm 1}$ даётся уравнением (9.18).

Аналогичным образом могут быть представлены и выражения для β , η , γ , имея в виду обсуждение конкретных расчетов, проведенных в [47,53].

Рассмотрим более подробно дипольный параметр $\beta_p(\omega)$, определяющий угловое распределение фотоэлектронов при фотоионизации p -атомных оболочек (для s оболочек $\beta(\omega)$ есть константа и равна 2), и недипольный параметр $\gamma_s(\omega)$, нетривиально вносящий вклад в дифференциальное сечение фотоионизации s оболочек. В этих случаях формула (5.2) приобретает вид

$$\beta_p = 2T_2 d_2 \frac{[T_2 d_2 - 2T_0 d_0 \cos(\Delta_2 + \delta_2 - \Delta_0 - \delta_0)]}{[T_0^2 d_0^2 + 2T_2^2 d_2^2]}, \quad (9.21)$$

а вместо (5.16), в обозначениях (5.10) (см. [47]), имеем

$$\gamma_s = 6 \frac{\omega T_2}{c T_1} \frac{q_2}{d_1} \cos(\Delta_2 + \delta_2 - \Delta_1 - \delta_1), \quad (9.22)$$

где T определяется уравнением (9.18). Так как параметры углового распределения фотоэлектронов включают интерференцию амплитуд различных угловых моментов, а не только сумму квадратов модулей, которая определяет парциальное сечение фотоионизации, то в зависимости этих параметров от энергии, и, следовательно, в

угловых распределениях фотоэлектронов, можно ожидать наличия более сложных резонансных структур, нежели в полных сечениях фотоионизации.

В качестве примера рассмотрим сечение фотоионизации $5s$ -электронов в $\text{Xe}@C_{60}$ [47]. Мы видели (см. рис. 4.17-4.18), что под действием соседних $5p^6$ и $4d^{10}$ электронов сечение $5s$ оболочки становится качественно отличным от своего ХФ поведения. Влияние оболочки C_{60} приводит к появлению в этом сечении дополнительного максимума, а также к заметной модификации двух других максимумов [47], что видно из рис.9.13.

Покажем теперь, как влияет оболочка C_{60} на параметры угловой анизотропии. При этом используем формулы (9.21) и (9.22) для исследования этих параметров в $\text{Ne}@C_{60}$, т.е. молекулы с атомом Ne, помещенным в центре потенциала пузырька. Роль ПСФО корреляций в Ne не очень велика. Поэтому ограничимся расчетом в рамках ХФ. Волновые функции свободного атома Ne в $1s$ -, $2s$ -, $2p$ -состояниях и в сплошном спектре $u_{kl}(r)$ были вычислены в одноэлектронном приближении ХФ. Нерегулярные решения $v_{kl}(r)$ были вычислены при $r = 0$, как в [47,52], используя соотношение

$$v_{kl}(r) = u_{kl}(r)W_{kl}(k) \int \frac{dr}{u_{kl}^2(r)}. \quad (9.23)$$

Вычисленные результаты дипольных и недипольных параметров для фотоионизации атома Ne, заключенного в C_{60} оболочку, представлены на рис.9.14-9.16 [56]. Соответствующие параметры для свободного атома Ne также приведены на этих рисунках. Видно, что фуллереновая оболочка качественно меняет зависимость этих параметров от энергии фотоэлектрона. Для свободного атома Ne эти параметры слабо меняются с энергией, тогда как для атома $\text{Ne}@C_{60}$ картина существенно другая: появляется резонансная структура в зависимости этих параметров от энергии. Заметим, однако, что амплитуды резонансных пиков быстро уменьшаются с ростом энергии фотоэлектронов и почти исчезают, начиная с 60-70 eV.

Чисто физически, происхождение обнаруженных резонансов легко понять. Фотоэлектрон может уйти из атома непосредственно или рассеяться на оболочке C_{60} по пути наружу. Когда волны, представляющие эти два пути, оказываются одинаковыми по фазе, происходит резонансное усиление. Когда они в противофазе, имеет место деструктивная интерференция. В целом, происхождение этих «резонансов ограничения» такое же, как в случае возникновения протяженной тонкой структуры

(EXAFS) в фотопоглощении внутренними оболочками конденсированного вещества или твёрдых тел и в подобных сечениях в двухатомных (и других) молекулах.

Уменьшение амплитуд резонансной структуры с ростом энергии фотоэлектрона является следствием того, что по мере её увеличения сфера C_{60} становится всё более прозрачной для фотоэлектрона, уменьшая его отражение и, тем самым, интерференцию. Математически это выражается в том, что разрыв производной волновой функции фотоэлектрона, появляющийся под действием потенциала пузырька, уменьшается как $1/k$, где k - импульс фотоэлектрона.

Заметим, что резонансное поведение параметров асимметрии в угловом распределении фотоэлектронов из центрального атома в $M@C_{60}$, рассматриваемое в данном разделе, качественно объясняет наблюдаемые аномально большие значения недипольных параметров асимметрии в двухатомных молекулах (см в [56]). Действительно, рассмотрим фотоионизацию внутренних оболочек атома A в двухатомной молекуле AB , находящейся в газовой фазе, т.е. со случайной ориентацией молекулярных осей относительно вектора поляризации потока фотонов. Атом B остается нейтральным в этом процессе. Он считается произвольно помещенным на сфере с центром в ядре атома A и с радиусом, равным межатомному расстоянию в этой молекуле. В простейшем приближении, воздействие атома B на параметры фотоионизации атома A может быть описано введением сферически-симметричного потенциала, который представляет атом B "размазанным" равномерно по поверхности этой сферы с радиусом молекулы. Тогда ситуация становится в большой степени подобной обсуждаемой в случае эндохedralного атома. Для изолированного атома A отношение квадрупольного и дипольного матричных элементов, определяющих параметр γ , имеет величину порядка радиуса ионизованной атомной оболочки r_i . Для того же атома в молекуле это отношение, как видно из (9.21), умножается на отношение T_2/T_1 поправок для квадрупольной и дипольной частей волновой функции фотоэлектрона. Значения T_2 и T_1 , которые определяются условиями отражения и рефракции волновой функции фотоэлектрона на потенциальной сфере, таковы, что их отношение может быть существенно больше единицы, как видно из Рис 9.15. Это резонансное усиление является качественным объяснением значительного роста недипольного параметра асимметрии, недавно наблюдаемого в молекуле N_2

Осцилляции дипольных и недипольных параметров угловой асимметрии, представленные здесь для Ne в $Ne@C_{60}$, являются, по-видимому, общей качественной чертой, свойственной любому эндохедральному атому. Поэтому экспериментальное исследование этих параметров асимметрии очень важно для обнаружения резонансов *ограничения*, которые могут оказаться очень важными для интерпретации результатов исследования молекул и конденсированных веществ методами фотоэлектронной спектроскопии.

9.5. Разрушение гигантского резонанса фуллереновой оболочкой

Значительный интерес представляет выяснение вопроса о том, как воздействует фуллереновая оболочка C_{60} на фотоионизацию гигантского резонанса в атоме Xe (см. раздел 4.1). Это особенно важно потому, что гигантский резонанс представляется специфически присущей именно атомной оболочке характеристикой процесса поглощения фотона атомом.

Чтобы провести расчёт сечения фотоионизации и углового распределения $4d$ -электронов в $Xe@C_{60}$, следует учесть факторы отражения оболочкой C_{60} (9.17) и (9.18) не только в одноэлектронных амплитудах, но и в ПСФО. Сами амплитуды модифицируются согласно соотношениям (5.14) и (5.28). В результате, для параметров угловой анизотропии получаем [57], вместо (5.3), (5.11) и (5.12)

$$\beta_{4d} = \frac{2[T_1^2 D_1^2 + 6T_3^2 D_3^2 - 18T_1 T_3 D_1 D_3 \cos(\delta_3 + \Delta_3 - \delta_1 - \Delta_1)]}{5(2T_1^2 d_1^2 + 3T_3^2 d_3^2)}, \quad (9.24)$$

$$\gamma_{4d} = -\frac{6}{35(2T_1^2 D_1^2 + 3T_3^2 D_3^2)} \times \{7T_1 D_1 [T_0 Q_0 \cos(\delta_0 + \Delta_0 - \delta_1 - \Delta_1) - T_2 Q_2 \cos(\delta_2 + \Delta_2 - \delta_1 - \Delta_1)] + 3T_3 D_3 [T_2 Q_2 \cos(\delta_2 + \Delta_2 - \delta_3 - \Delta_3) - 6T_4 Q_4 \cos(\delta_4 + \Delta_4 - \delta_3 - \Delta_3)]\} \quad (9.25)$$

$$\eta_{4d} = -\frac{6}{35(2T_1^2 D_1^2 + 3T_3^2 D_3^2)} \{2T_1 D_1 [T_2 Q_2 \cos(\delta_2 + \Delta_2 - \delta_1 - \Delta_1) - 6T_4 Q_4 \cos(\delta_4 + \Delta_4 - \delta_1 - \Delta_1)] + T_3 D_3 [7T_0 Q_0 \cos(\delta_0 + \Delta_0 - \delta_3 - \Delta_3) - 8T_2 Q_2 \cos(\delta_2 + \Delta_2 - \delta_3 - \Delta_3) + 6T_4 Q_4 \cos(\delta_4 + \Delta_4 - \delta_3 - \Delta_3)]\} \quad (9.26)$$

где $D_{l\pm 1}$ и $Q_{l\pm 0,2}$ - модули дипольных и квадрупольных амплитуд, соответственно.

Результаты расчетов сечения, дипольных и недипольных параметров для фотоионизации и дипольной поляризуемости атома Xe , внедренного в оболочку C_{60} , $Xe@C_{60}$, представлены на рис. 9.17-9.20 [58]. Соответствующие параметры для

свободного атома Хе также приведены там для сравнения. Очевидно, что фуллереновая оболочка качественно меняет зависимость этих параметров от энергии фотоэлектрона. Она очень сильно воздействует на сечение, в результате чего гигантский резонанс в изолированном атоме преобразуется в четыре хорошо выраженных максимума в Хе@C₆₀, приведенных на рис. 9.17. Пятый максимум очень мал.

На рис. 9.18 приведен дипольный параметр $\beta_{4d}(\omega)$. Снова видны очень сильные изменения под воздействием оболочки C₆₀, а именно, четыре максимума вместо двух в свободном Хе, включая очень узкий около порога. Кривая для $\beta_{4d}(\omega)$ сильнее модифицирована, чем для сечения, так как включает произведение матричных элементов d_1 и d_3 и суммы квадратов модулей. На рис. 9.19 приведены недипольные параметры в виде обычно измеряемой комбинации $\gamma_{4d}^C(\omega) + 3\delta_{4d}^C(\omega)$, связанной с $\gamma_{4d}(\omega)$ из (9.25) и $\eta_{4d}(\omega)$ из (9.26) соотношениями (5.10). Видно, что оболочка C₆₀ меняет все эти параметры. Особенно выразительна модификация около порога, которая проявляется в появлении большого максимума вместо минимума. Остальная часть кривой изменяется примерно как $\beta_{4d}(\omega)$.

Чтобы прояснить эффект влияния оболочки C₆₀ на гигантский резонанс, полезно сравнить дипольные поляризуемости $\alpha_d^{(4d)}(\omega)$ для Хе и Хе@C₆₀ в области гигантского резонанса $\omega = 5.56 \div 13.45 \text{ Ry}$. Используя формулу

$$\sigma_{4d}(\omega) = 4\pi \frac{\omega}{c} \text{Im} \alpha_d^{(4d)}(\omega), \quad (9.27)$$

которая следует из (4.50), вычисляем мнимую часть поляризуемости. Чтобы найти реальную часть $\alpha_d^{(4d)}(\omega)$, используем дисперсионное отношение:

$$\text{Re} \alpha_d^{(4d)}(\omega) \approx \frac{2}{\pi} \int_{I_{4d}}^{\infty} \frac{\omega' \text{Im} \alpha_d^{(4d)}(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' = \frac{c}{2\pi^2} \int_{I_{4d}}^{\infty} \frac{\sigma_{4d}(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega'. \quad (9.28)$$

Здесь I_{4d} есть потенциал ионизации 4d электрона. Мы пренебрегли в (9.28) вкладом дискретных уровней, так как для 4d электронов и в свободном Хе, и в Хе@C₆₀ их силы осцилляторов очень малы. Рис. 9.20 представляет поляризуемость для обоих объектов, Хе и Хе@C₆₀. Значения $\text{Re} \alpha_d^{(4d)}(\omega)$ и $\text{Im} \alpha_d^{(4d)}(\omega)$ приведены на Рис. 20а, тогда как более информативные абсолютные значения $|\alpha_d^{(4d)}(\omega)|$ изображены на Рис. 20б. Заметим, что, несмотря на тот факт, что абсолютное значение Хе@C₆₀ в

рассматриваемой области частот в большей степени определяется атомами C_{60} вместо одиночного атома Хе, атомы углерода в области частот гигантского резонанса дают вклад, только медленно уменьшающийся с ростом ω . Что касается быстрых изменений поляризуемостей, они должны происходить целиком от атома Хе. Поэтому в принципе результаты наших расчетов поляризуемости могут быть проверены экспериментально.

Отметим, что в то время как сечение фотоионизации быстро меняется, площадь под соответствующими кривыми для Хе и Хе@ C_{60} почти та же, особенно в области частоты гигантского резонанса $\omega = 5.56 \div 13.45 Ry$. Действительно, вклад $4d$ электронов в правило сумм $S_{4d} = (c/2\pi^2) \int_{I_{4d}}^{\infty} \sigma_{4d}(\omega) d\omega$ равен 10.61 и 10.53 для свободного Хе и Хе@ C_{60} , соответственно. Эти значения очень близки друг к другу, подчеркивая, что оболочка C_{60} вызывает перераспределение $4d$ сечения, оставляя его полную площадь неизменной. Вычисленные значения очень близки к числу электронов в $4d$ оболочке, как и должно быть.

Заметим, что существенное изменение сечения и параметра угловой анизотропии, дипольных и недипольных параметров гигантского резонанса в Хе@ C_{60} по сравнению с Хе, не будет иметь место в случае другого гигантского резонанса, в Eu@ C_{60} . Для последнего $4d^{10}$ гигантский резонанс распадается с испусканием электронов из внешней подоболочки, т.е. относительно быстрых электронов, на которые не воздействует оболочка C_{60} . Экспериментальное подтверждение результатов, полученное для Хе@ C_{60} и выше упомянутое отличие для Eu@ C_{60} , имеет большое значение.

Литература к гл. 9

1. Амуся М.Я., Балтенков А.С., Гринберг А.А., Шапиро С.Г. ЖЭТФ. 1975. Т. 68. С. 28-32.
2. Amusia M.Ya., Arifov P.U., Baltenkov A.S., Grinberg A.A., Shapiro S.G. Phys. Lett. A. 1974. V. 47. P. 66-69.
3. Nuclear Matter: Hot and Cold, ed. J. Alster and D. Ashery / Amusia M.Ya., Baltenkov A.S. Tel Aviv: Tel Aviv University, 2000. P. 225-232.
4. Amusia M.Ya., Baltenkov A.S., Chernysheva L.V., Felfli Z., Msezane A.Z., Nordgren J. Phys. Rev. A. 2001. V. 63. N. 052512.

5. Амусья М. Я., Долматов В. К. ЖЭТФ. 1980. V. 79. P. 1664-1670.
6. Амусья М. Я., Долматов В. К., Иванов В. К. Письма в ЖЭТФ. 1980. Т. 6. С. 1465-1467.
7. Semenov S.K., Cherepkov N.A. Chem. Phys. Lett. 1998. V. 291. P. 375-380.
8. Semenov S.K., Cherepkov N.A. J. Phys. B. 2003. V. 36. P. 1409-1422.
9. Samson J.A.R., Haddad G.N. J. Opt. Soc. Am. B. 1994. V. 11. P. 277-279.
10. Martin P.H.S., Rescigno T.N., McKoy V., Henneker W.H. Chem. Phys. Lett. 1974. V. 29. P. 496-499.
11. Cacelli I., Moccia R., Rizzo A. J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 8742-8748.
12. Schirmer J., Mertins F. J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 1996. V. 29. P. 3559-3571.
13. Shigemasa E, Hayaishi T, Sasaki T, Yagishita A. Phys. Rev A. 1993. V. 47. P. 1824-1829.
14. Варшалович Д.А., Москалев А.Н., Херсонский В.К. Квантовая теория углового момента, М.: Физматгиз, 1983.
15. Semenov S.K., Cherepkov N.A., Fecher G.H., Schönhense G. Phys. Rev. A. 2000. V. 61. N. 032704
16. Semenov S.K., Cherepkov N.A. Phys. Rev A. 2002. V. 66. N. 022708.
17. Wight G.R., Van der Wiel M.J., Brion C. E. 1976. J. Phys. B 9, 675.
18. Cole B.E., Dexter R.N. J. Phys. B. 1978. V. 11. P. 1011-1022.
19. Samson J.A.R., Masuoka T., Pareek P.N., Angel G.C. J. Chem. Phys. 1987. V. 86. P. 6128-6140.
20. Cherepkov N.A., Semenov S.K., Hikosaka Y., Ito K., Motoki S., Yagishita A. Phys. Rev. Lett. 2000. V. 84. P. 250-253.
21. Dehmer J.L., Dill D. Phys. Rev. Lett. 1976. V. 37. P. 1167-1170.
22. Dehmer J.L., Dill D., Wallace S. Phys. Rev. Lett. 1979. V. 43. P. 1005-1008.
23. Shigemasa E., Ueda K., Sato Y., Sasaki T., Yagishita A. Phys. Rev. A. 1992. V. 45. P. 2915-2926.
24. Hergenbahn U., Kugeler O., Rudel A., Rennie E.E., Bradshaw A.M. J. Phys. Chem. A. 2001. V. 105. P. 5704-5708.
25. Cherepkov N.A. J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 1981. V. 14. P. L73-L78.
26. Cherepkov N.A. Chem. Phys. Lett. 1982. V. 87. P. 344-348.
27. Cherepkov N.A., Schönhense G. Europhys. Lett. 1993. V. 24. P. 79-85.
28. Cherepkov N.A. Adv. At. Mol. Opt. Phys. 1994. V. 34. P. 207-248.

29. Westphal C., Bansmann J., Getzlaff M., Schönhense G., Cherepkov N.A., Braunstein M., McKoy V., Dubs R.L. Surf. Sci. 1991. V. 253. P. 205-219.
30. Bansmann J., Ostertag Ch., Getzlaff M., Schönhense G., Cherepkov N.A., Kuznetsov V.V., Pavlychev A.A. Z. Phys. D. 1995. V. 33. P. 257-264.
31. Kuznetsov V.V., Cherepkov N.A., Raseev G. J. Phys.: Condensed Matter. 1996. V. 8. P. 10327-10345.
32. Baumgarten L., Schneider C.M., Petersen H., Schafers F., Kirschner J. Phys. Rev. Lett. 1990. V. 65. P. 492-495.
33. Cherepkov N.A. Phys. Rev. B. 1994. V. 50. P. 13813-13816.
34. Cherepkov N.A., Kuznetsov V.V., Verbitskii V.A. J. Phys. B: At.Mol. Opt. Phys 1995. V. 28. P. 1221-1239.
35. Rossi G, Sirotti F., Cherepkov N.A., Combet Farnoux F., Panaccione G. Solid State Commun. 1994. V. 9. P. 557-562.
36. Getzlaff M., Ostertag Ch., Fecher G.H., Cherepkov N.A., Schonhense G. Phys. Rev. Lett. 1994. V. 73. P. 3030-3033.
37. Roth Ch., Rose H.B., Hillebrecht F.U., Kisker E. Solid State Commun. 1993. V. 86. P. 647-655.
38. Wendin G, Wästberg B. Phys. Rev. B. 1993. V. 48. P. 14764-14775
39. Wästberg B, Wendin G. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 1994. V. 87. P. 124-135.
40. Frank O., Rost J.-M. Chem. Phys. Lett. 1997. V. 271. P. 367-370.
41. Venuti M., Stener M., De Ati G., Decleva P. J. Chem. Phys. 1999. V. 111. P. 4589-4592.
42. Decleva P., De Ati G., Fronzoni G., Stener M. J. Phys. B. 1999: V. 32. P. 4523-4533.
43. Baltenkov A.S. Phys. Lett. A. 1999. V. 254. P. 203-213.
44. Connerade J.-P., Dolmatov V.K., Lakshmi P.A., Manson S.T. J. Phys. B. 1999. V. 32. P. L239-L245.
45. Connerade J.-P., Dolmatov V.K., Manson S.T. J. Phys. B. 1999. V. 32. P. 1001-1007.
46. Baltenkov A.S. J. Phys. B. 1999. V. 32. P. 2745-2756.
47. Amusia M.Ya., Baltenkov A.S., Becker U. Phys. Rev. A. 2000. V. 62. N 012701.
48. Connerade J.-P., Dolmatov V.K., Manson S.T. J. Phys. B. 2000. V. 33, P. 2279-2285.
49. Connerade J.-P., Dolmatov V.K., Manson S.T. J. Phys. B. 2000. V. 33. P. L275-L278.
50. Bethe H.A., Morrison P. Elementary Nuclear Theory. N.-Y.: Wiley, London: Chapman & Hall, 1956.
51. Lohr L.L., Blinder S.M. Chem. Phys. Lett. 1992. V. 198. P. 100

52. *Amusia M.Ya., Baltenkov A.S., Krakov B.G.* Phys. Lett. A. 1998. V. 243. P. 99-102.
53. *Amusia M.Ya., Baltenkov A.S., Chernysheva L.V., Felfli Z., Msezane A.Z.* Phys. Rev. A. 2001. V. 63. N. 052506 (и ссылки в ней).
54. *Amusia M.Ya., Chernysheva L.V.* Computation of Atomic Processes. Bristol, Philadelphia: IOP Publishing Ltd, 1997.
55. *Cooper J.W.* Phys. Rev. A. 1993. V. 47. P. 1841-1851.
56. *Amusia M.Ya., Baltenkov A.S., Dolmatov V.G., Felfli Z., Msezane M.Z.* Phys. Rev. A. 2004. V. 70. N. 023201-1-5
57. *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. L169-173.