

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 Ag и Xe, изоэлектронных им отрицательных ионов Cl^- и I^- и эндоэдралов $\text{Ag}(\text{Cl}^-)@\text{C}_{60}$ и $\text{Xe}(\text{I}^-)@\text{C}_{60}$. 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 А, отрицательные ионы A^- и эндоэдралы $\text{A}@\text{C}_\text{N}$ или $\text{A}^-@\text{C}_\text{N}$, представляющие собой А или A^- , помещенные внутри фуллереновой оболочки C_N , построенной из N атомов углерода С. 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 $(\omega r_A/c)^2 \ll 1$ (см., например, [1]). Исследова-

ние 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 временному 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, А и А@C_N, также отрицательные ионы, которые имеют ту же электронную конфигурацию, что и А, А⁻ и А⁻@C_N, для которых остаточный ион является нейтральным. В конкретных расчетах мы выбрали пары Ag, Cl⁻ и Xe, I⁻. В качестве C_N взят почти идеально сферически-симметричный, хорошо изученный и достаточно хорошо моделируемый эндоэдрал C₆₀ [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 А (А⁻) и действие C₆₀ на А (А⁻), а также действие C₆₀ на выходящий электрон. Все это будет сделано в рамках приближения случайных фаз с обменом (РРАЕ), как и в [13, 14], с заменой C₆₀ статическим потенциалом и добавлением к нему учета поляризации электронной оболочки C₆₀ налетающим пучком фотонов.

2. Временное 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

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

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

$$\hat{M}_{\kappa}^r = \hat{d}_{\kappa}^r + \hat{q}_{\kappa}^{\nabla} \equiv \omega[(\mathbf{e}\mathbf{r}) + i(\boldsymbol{\kappa}\mathbf{r})(\mathbf{e}\mathbf{r})]. \quad (2)$$

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

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

В одноэлектронном приближении Хартри–Фока (HF) амплитуда фотоионизации $f^{\text{HF}}(\mathbf{k})$ определяется матричным элементом $\langle \psi_{\mathbf{k}}^{(-)} | \hat{M}_{\kappa}^r | \phi_i \rangle$, 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 $f(\omega) \Rightarrow f_{n_i l_i}^{\text{HF}}(\varepsilon, \hat{\mathbf{k}})$ определяется следующей формулой, аналогичной (2) в [11], но дополненной другим, именно квадрупольным, приведенным радиальным матричным элементом:

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

Здесь $\varepsilon = k^2/2$, l, l' обозначают угловой момент вылетающего фотоэлектрона, а $n_i l_i$ – главное квантовое число и угловой момент ионизируемого 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]

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

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

Обычно при измерениях аттосекундной временной задержки интерес представляет амплитуда направления вперед [7]. В этом случае нужно заменить $Y_{l m}(\hat{\mathbf{k}} = 0)$ 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 $Y_{l m}(\hat{\mathbf{k}} = \pi)$ 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 крышки 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

$$l_{n_i l_i}^{\text{HF}}(\varepsilon, \theta_{\mathbf{k}}) \equiv f_{n_i l_i, d}^{\text{HF}}(\varepsilon, \theta_{\mathbf{k}}) + f_{n_i l_i, q}^{\text{HF}}(\varepsilon, \theta_{\mathbf{k}}) =$$

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

$$\times \langle \varepsilon l \| r \| n_i l_i \rangle + \frac{\omega}{c} \sum_{l'=l_i \pm 2, 0} e^{i[\delta_{l'}(\varepsilon) - l'\pi/2 + \pi/2]} \times$$

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

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, учитывая 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]:

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

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

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

и

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

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

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

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:

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

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

$$\times \langle \varepsilon l \| D(\omega) \| n_i l_i \rangle + \frac{\omega}{c} \sum_{l'=l_i \pm 2, 0} e^{i[\delta_{l'}(\varepsilon) - l'\pi/2 + \pi/2]} \times$$

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

При вычислении $\arg f_{n_i l_i}^{\text{RPAE}}(\varepsilon, \theta_{\mathbf{k}})$ мы должны учесть вклады первых членов в квадратных скобках в (7), (8) от сингулярностей, определяемые соотношением $\eta \rightarrow +0$. Поскольку $\text{Re} \langle \varepsilon l \| D(\omega) \| n_i l_i \rangle$ и $\text{Re} \langle \varepsilon l' \| Q(\omega) \| n_i l_i \rangle$ как функции ω меняют знак, проходя таким образом через нуль, фазы $\arg f_{n_i l_i}^{\text{RPAE}}(\varepsilon, \theta_{\mathbf{k}})$ 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:

$$\tau_{n_i l_i}^{\text{RPAE}}(\varepsilon, \theta_{\mathbf{k}}) = \frac{[d \text{Im} f_{n_i l_i}^{\text{RPAE}}(\varepsilon, \theta_{\mathbf{k}})/d\varepsilon] \text{Re} f_{n_i l_i}^{\text{RPAE}}(\varepsilon, \theta_{\mathbf{k}}) - [d \text{Re} f_{n_i l_i}^{\text{RPAE}}(\varepsilon, \theta_{\mathbf{k}})/d\varepsilon] \text{Im} f_{n_i l_i}^{\text{RPAE}}(\varepsilon, \theta_{\mathbf{k}})}{[\text{Re} f_{n_i l_i}^{\text{RPAE}}(\varepsilon, \theta_{\mathbf{k}})]^2 + [\text{Im} f_{n_i l_i}^{\text{RPAE}}(\varepsilon, \theta_{\mathbf{k}})]^2}. \quad (10)$$

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,

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

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 фуллера R , в рамках RPAE эффект дипольной и квадрупольной поляризации можно выразить множителями $G_{C_N}^d(\omega)$ и $G_{C_N}^q(\omega)$, что позволяет связать амплитуду фотоионизации эндоэдрала в “атомном” RPAE $f_{n_i l_i}^{\text{RPAE}_C}(\varepsilon)$ с амплитудой фотоионизации эндоэдрала с учетом поляризационных факторов $G_{C_N}^d(\omega)$ и $G_{C_N}^q(\omega) - f_{n_i l_i}^{A@C_N}(\varepsilon)$ простым соотношением

$$f_{n_i l_i}^{A@C_N}(\varepsilon, \theta_{\mathbf{k}}) = G_{C_N}^d(\omega) f_{n_i l_i, d}^{\text{RPAE}_{C_N}}(\varepsilon, \theta_{\mathbf{k}}) + G_{C_N}^q(\omega) f_{n_i l_i, q}^{\text{RPAE}_{C_N}}(\varepsilon, \theta_{\mathbf{k}}). \quad (12)$$

Дипольный $G_{C_N}^d(\omega)$ и квадрупольный $G_{C_N}^q(\omega)$ поляризационные факторы выражаются через дипольную $\alpha_C^d(\omega)$ и квадрупольную $\alpha_C^q(\omega)$ динамические поляризуемости C_{60} [13, 14]:

$$G_{C_N}^d(\omega) \simeq [1 - \alpha_C^d(\omega)/R^3], \quad G_{C_N}^q(\omega) \simeq [1 - \alpha_C^q(\omega)/4R^5]. \quad (13)$$

Дипольная поляризуемость хорошо известна и определяется полным сечением фотоионизации $\sigma(\omega)$ C_N (см., например, [13]), которое можно измерить и ограничить так называемым дипольным правилом сумм. Что касается $\alpha_C^q(\omega)$, 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 $f_{n_i l_i}^{A@C_N}(\varepsilon, \theta_{\mathbf{k}})$:

$$f_{n_i l_i}^{A@C_N}(\varepsilon, \theta_{\mathbf{k}}) \equiv f_{n_i l_i, d}^{A@C_N}(\varepsilon, \theta_{\mathbf{k}}) + f_{n_i l_i, q}^{A@C_N}(\varepsilon, \theta_{\mathbf{k}}) = \left[G_{C_N}^d(\omega) \sum_{l=l_i \pm 1} e^{i[\delta_l^C(\varepsilon) - l\pi/2]} P_l(\cos \theta_{\mathbf{k}}) \times \right.$$

$$\times \sqrt{2l+1} \begin{pmatrix} l & 1 & l_i \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \langle \varepsilon l \| D(\omega) \| n_i l_i \rangle + \frac{\omega}{c} G_{C_N}^q(\omega) \times \\ \times \sum_{l'=l_i \pm 2, 0} e^{i[\delta_{l'}^C(\varepsilon) - l'\pi/2 + \pi/2]} P_{l'}(\cos \theta_{\mathbf{k}}) \times \\ \left. \times \sqrt{2l'+1} \begin{pmatrix} l' & 2 & l_i \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \langle \varepsilon l' \| Q(\omega) \| n_i l_i \rangle \right]. \quad (14)$$

Заметим, что фазы $\delta_l^C(\varepsilon)$ определены в приближении HF_C. Времена задержки для эндоэдралов $\tau_{n_i l_i}^{A@C_N}(\varepsilon, \theta_{\mathbf{k}})$ определяются формулой, аналогичной (10), где $f_{n_i l_i}^{\text{RPAE}}(\varepsilon, \theta_{\mathbf{k}})$ заменяется на $f_{n_i l_i}^{A@C_N}(\varepsilon, \theta_{\mathbf{k}})$.

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

$$f_{n_i 0}^{\text{RPAE}}(\varepsilon, \theta_{\mathbf{k}}) = e^{i\tilde{\delta}_1} \cos \theta_{\mathbf{k}} \tilde{D}_1 - \sqrt{2} \frac{\omega}{c} e^{i\tilde{\delta}_2} P_2(\cos \theta_{\mathbf{k}}) \tilde{Q}_2, \\ f_{n_i 0}^{A@C_N}(\varepsilon, \theta_{\mathbf{k}}) = \quad (15)$$

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

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

$$\tau_{n_i 0}^{\text{RPAE}}(\varepsilon, \theta_{\mathbf{k}}) \approx \tilde{\delta}'_1 - \frac{\sqrt{2}}{c} \frac{P_2(\cos \theta_{\mathbf{k}})}{\cos \theta_{\mathbf{k}}} \left[\frac{\tilde{Q}_2}{\tilde{D}_1} + \omega \left(\frac{\tilde{Q}_2}{\tilde{D}_1} \right)' \right] \times \\ \times \sin(\tilde{\delta}_2 - \tilde{\delta}_1) + \omega \frac{\tilde{Q}_2}{\tilde{D}_1} (\tilde{\delta}'_2 - \tilde{\delta}'_1) \cos(\tilde{\delta}_2 - \tilde{\delta}_1). \quad (16)$$

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

$$\frac{d\sigma_{n0}(\omega, \theta_{\mathbf{k}})}{d\Omega} \approx \frac{3\sigma_{n0}(\omega)}{8\pi} \sin^2 \theta_{\mathbf{k}} \left[1 + 4 \frac{\omega}{c} \frac{\tilde{Q}_2}{\tilde{D}_1} \cos(\tilde{\delta}_2 - \tilde{\delta}_1) \cos \theta_{\mathbf{k}} \right]. \quad (17)$$

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 $\tilde{Q}_2 = \tilde{G}^q \tilde{Q}_2$, $\tilde{D}_1 = \tilde{G}^d \tilde{D}_1$, $\tilde{\delta}_2^C = \tilde{\delta}_2^C + \Delta^q$ и $\tilde{\delta}_1^C = \tilde{\delta}_1^C + \Delta^p$, где используются обозначения $\tilde{G}^{d,q} \exp(i\Delta^{d,q}) \equiv G_{\text{CN}}^{d,q}(\omega)$.

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 сечения 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 $\Delta\tau_{n_i l_i}^{\text{RPAE}}(\varepsilon, \theta_{\mathbf{k}}) \equiv \tau_{n_i l_i}^{\text{RPAE}}(\varepsilon, \theta_{\mathbf{k}}) - \tau_{n_i l_i}^{\text{RPAE}}(\varepsilon, \theta_{\mathbf{k}} + \pi)$ или $\Delta\tau_{n_i l_i}^{\text{A@CN}}(\varepsilon, \theta_{\mathbf{k}}) \equiv \tau_{n_i l_i}^{\text{A@CN}}(\varepsilon, \theta_{\mathbf{k}}) - \tau_{n_i l_i}^{\text{A@CN}}(\varepsilon, \theta_{\mathbf{k}} + \pi)$, 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 $d\sigma_{n_i l_i}(\varepsilon, \theta_{\mathbf{k}})/d\Omega$ 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 от-

рицательных ионов Cl^- , I^- и соответствующих эндоэдралов, состоящих из оболочки фуллерена C_{60} с одним из атомов/ионов внутри: Ar, Cl^- , Xe, $\text{I}^- @ \text{C}_{60}$. Мы рассмотрели внешние *p*- и субвалентные *s*-подоболочки во всех изученных объектах, наряду с подоболочкой *4d* в Xe и 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 $\varepsilon < 0.1 \text{ Ry}$. 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 (as, 1 as = 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

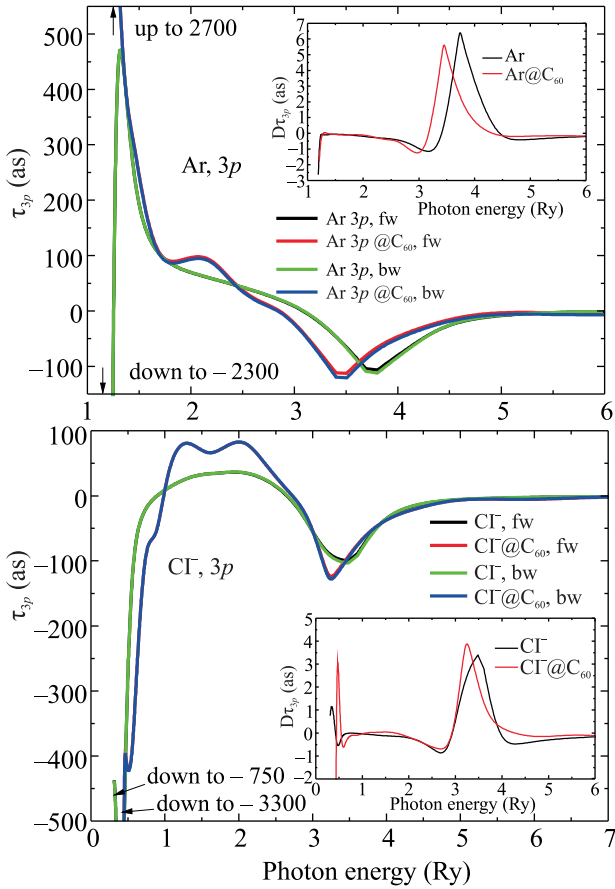


Рис. 1. (Цветной онлайн) Времена задержки фотоэлектронов из $3p$ -подоболочки Ar, Cl^- и эндоэдралов $Ar@C_{60}$ и $Cl^-@C_{60}$, испускаемых вперед (fw) и назад (bw), и их разности $\Delta\tau_{3p}(\varepsilon) \equiv \tau_{3p}(\varepsilon, 0) - \tau_{3p}(\varepsilon, \pi)$ (вставки), определяемые недипольным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

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 рассматри-

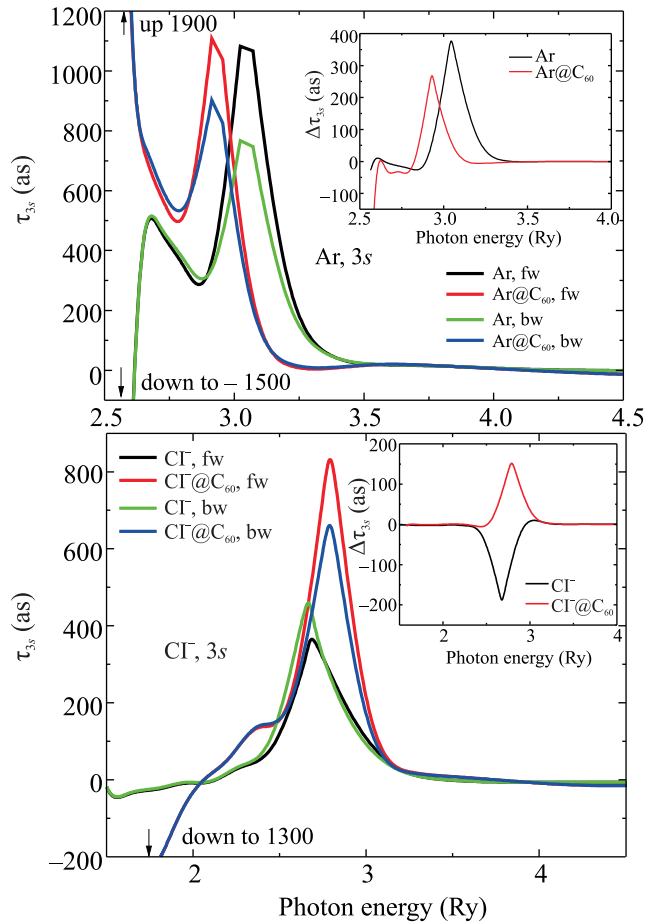


Рис. 2. (Цветной онлайн) Времена задержки фотоэлектронов из $3s$ -подоболочки Ar, Cl^- и эндоэдралов $Ar@C_{60}$ и $Cl^-@C_{60}$, испускаемых вперед (fw) и назад (bw), и их разности $\Delta\tau_{3s}(\varepsilon) \equiv \tau_{3s}(\varepsilon, 0) - \tau_{3s}(\varepsilon, \pi)$ (вставки), определяемые недипольными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

ваемых 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 фотоионизации

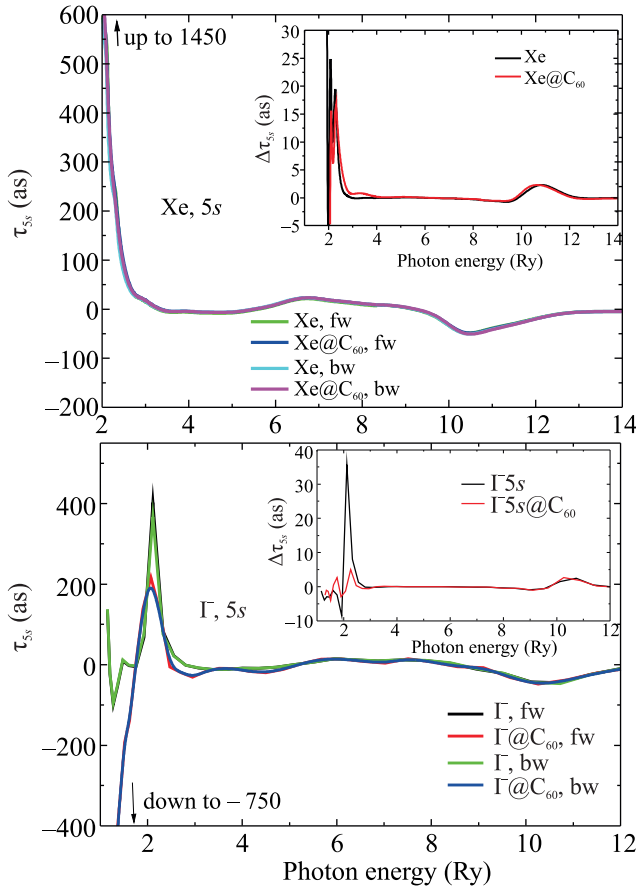


Рис. 3. (Цветной онлайн) Времена задержки фотоэлектронов из 5s-подоболочки Xe, Γ и эндоэдралов Xe@C₆₀ и Γ @C₆₀, испускаемых вперед (fw) и назад (bw), и их разности $\Delta\tau_{5s}(\varepsilon) \equiv \tau_{5s}(\varepsilon, 0) - \tau_{5s}(\varepsilon, \pi)$ (вставки), определяемые недипольными вкладами

ции мы видим заметный минимум времен задержки. Разница во времени для Xe и Γ 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, Γ . Естественно, что 4d-подоболочка достаточно глубокая, а потому роль оболочки C₆₀, 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 квад-

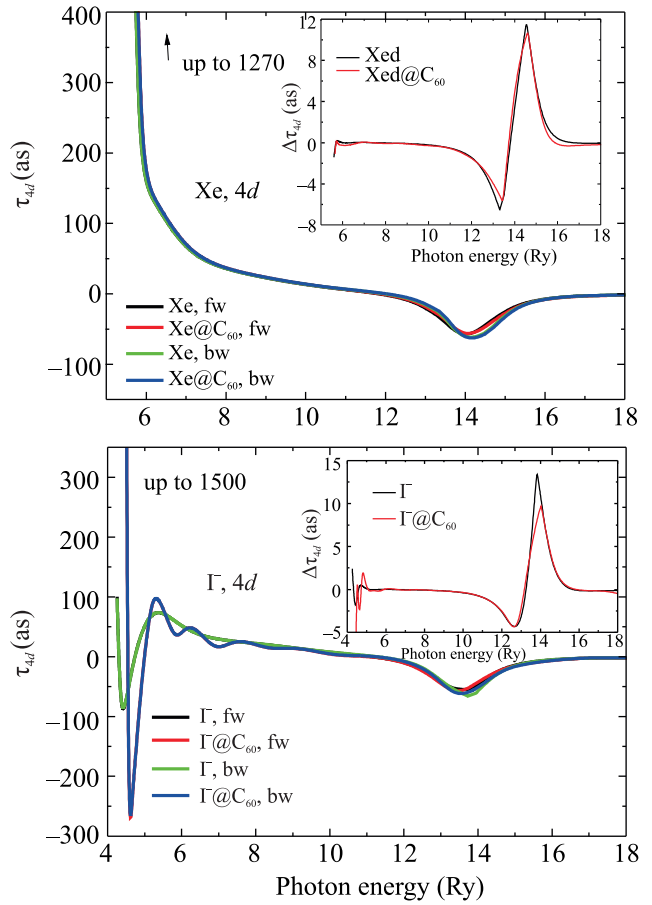


Рис. 4. (Цветной онлайн) Времена задержки фотоэлектронов из 4d-подоболочки Xe, Γ и эндоэдралов Xe@C₆₀ и Γ @C₆₀, испускаемых вперед (fw) и назад (bw), и их разности $\Delta\tau_{4d}(\varepsilon) \equiv \tau_{4d}(\varepsilon, 0) - \tau_{4d}(\varepsilon, \pi)$ (вставки), определяемые недипольными вкладами

рупольные 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 ионизируемых мишенях.

1. M. Ya. Amusia, P. U. Arifov, A. S. Baltencov, 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 Decay*, 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. Baltencov, 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).