

# ИОНИЗАЦИЯ АТОМОВ ВОДОРОДА, ПОМЕЩЕННЫХ В ФУЛЛЕРЕНОВУЮ ОБОЛОЧКУ, ИНТЕНСИВНЫМИ ФЕМТОСЕКУНДНЫМИ ИМПУЛЬСАМИ ВАКУУМНО-УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Е.В. Грызлова, А.Н. Грум-Гржимайло, М.Н. Хаердинов, С.И. Страхова  
*Научно-исследовательский институт ядерной физики имени Д.В. Скобельцына Московского  
государственного университета имени М.В. Ломоносова*  
E-mail: khaerdinovmn@gmail.com

## **Введение**

Атомы, помещенные внутрь полый углеродной оболочки,  $A@C_n$ , называемые также эндоэдральными или допированными фуллеренами, важны во многих областях и являются привлекательными объектами исследований [1]. Последовательное теоретическое описание эндоэдральных фуллеренов требует подходов, в которых учитываются электронные корреляции и коллективные степени свободы [2,3]. Несмотря на это, многие новые свойства эндоэдральных соединений могут быть выявлены в рамках простых моделей с полуэмпирическими потенциалами, имитирующими углеродную оболочку [4]. Так, использование модельного потенциала явилось первым шагом к качественному предсказанию влияния оболочки на спектральные и динамические свойства атома: селективное сжатие орбиталей и перераспределение сил осцилляторов [5,6]; «эндоэдральные» резонансы в сечении одно- [5,7,8,9] и двухкратной [10,11] фотоионизации, и в угловых распределениях фотоэлектронов [12]; корреляционные эндоэдральные резонансы [13]; усиленные недипольные эффекты [14]. Многие из эффектов оболочки на помещенный внутрь нее атом обсуждались в обзорах [1,4] (дальнейшие ссылки приведены также в [15]). Важный аспект таких исследований заключается также в том, что с развитием экспериментов по фотопроцессам с эндоэдральными атомами становится важным отделить эффекты фотоионизации оболочки и заключенного в ней атома. До сих пор, насколько нам известно, фотоионизация заключенного в оболочку атома рассматривалась только в слабом поле и эффекты оболочки для режима сильного поля не изучались. Здесь мы используем потенциальную модель для изучения эффектов полый углеродной оболочки на однократную ионизацию атома интенсивным полем ВУФ излучения. Для этого, используя недавно развитый подход [16], мы численно решаем нестационарное уравнение Шредингера для атомов водорода, заключенных в оболочки  $C_{60}$  и  $C_{36}$ , и находящихся первоначально в основном  $1s$  состоянии.

## Методология

Эндоэдральный фуллерен  $\text{H}@C_n$  описывается в рамках феноменологической потенциальной модели с кулоновским потенциалом вне углеродной оболочки, которая моделируется сферическим прямоугольным слоем:

$$V(r) = \begin{cases} -U_0, & r_c \leq r \leq r_c + \delta \\ -r^{-1}, & r \leq r_c, \quad r \geq r_c + \delta. \end{cases} \quad (1)$$

Внутренний радиус  $r_c$ , толщина  $\delta$ , и глубина  $U_0$  являются параметрами потенциала. Аналогичный потенциал использовался в [17] в исследованиях эндоэдральных резонансов в сечении фотоионизации. В литературе активно обсуждаются эффекты сдвига допированного атома из центра оболочки (например [15] и ссылки там), но здесь мы для простоты предполагаем, что атом находится в центре системы. Таким образом, мы подавляем «молекулярные резонансы», которые могут проявиться из-за смешивания состояний с разными орбитальными моментами [18,19]. Радиальные функции для потенциала (1) выражаются аналитически через гипергеометрические функции и модифицированные сферические функции Бесселя. Для фуллерена  $C_{60}$  мы используем следующие параметры потенциала [4,20]:  $U_0 = 8.22$  эВ,  $r_c = 5.75$  а.е.,  $\delta = 1.89$  а.е. Для  $C_{36}$  мы предположили ту же толщину оболочки, что и для  $C_{60}$  и получили  $r_c$  из известного среднего радиуса  $C_{36}$  [21]. Глубина потенциала  $U_0$  подбиралась так, чтобы воспроизвести энергию сродства электрона, полученную в микроскопических расчетах [22]. В результате, для оболочки  $C_{36}$  использовались следующие параметры:  $U_0 = 8.68$  эВ,  $r_c = 3.75$  а.е.,  $\delta = 1.89$  а.е.

Взаимодействие поля с электроном рассматривается в дипольном приближении путем решения нестационарного уравнения Шредингера на пространственно-временной сетке матричным итерационным методом, реализация которого была детально описана в [16]. Импульс ВУФ излучения  $E(t) = E_p(t) \sin(\omega t + \varphi)$  имел  $\sin^2$  огибающую с постоянным «плато»:

$$E_p(t) = \begin{cases} E_0 \sin^2 \frac{\pi}{2\tau} t, & 0 \leq t \leq \tau \\ E_0, & \tau \leq t \leq t_p + \tau \\ E_0 \sin^2 \frac{\pi}{2\tau} (t - t_p), & t_p + \tau \leq t \leq t_p + 2\tau \\ 0, & t_p + 2\tau \leq t, \end{cases} \quad (2)$$

где  $\omega$  – несущая частота,  $t_p$  – продолжительность плато, а  $\tau$  характеризует крутизну импульса. Мы взяли значения  $\tau = t_p = 0.75$  фс, что приводит к полной длительности импульса 2.25 фс. Для энергий фотонов выше 20 эВ начальная фаза поля  $\varphi$  практически не влияет на спектры и угловые распределения электронов из-

за большого числа оптических осцилляций в импульсе. Для более низких частот фотонов проводилось усреднение по интервалу  $0 \leq \varphi < 2\pi$ .

Плотность вероятности обнаружить электрон с энергией  $\varepsilon$ , испущенный в направлении  $(\theta; \varphi)$  по отношению к направлению линейной поляризации (угловое распределение электронов), дается выражением

$$\frac{d^2W}{d\varepsilon d\Omega} = \frac{W_\varepsilon}{4\pi} \left( 1 + \sum_{L>0} \beta_L(\varepsilon) P_L(\cos\vartheta) \right) \quad (3)$$

Здесь  $P_L(x)$  – полином Лежандра,  $W_\varepsilon$  – интегрированная по углу плотность вероятности (спектр фотоэлектронов)

$$W_\varepsilon = \int d\Omega \frac{d^2W}{d\varepsilon d\Omega} \quad (4)$$

а  $\beta_L$  обозначают параметры асимметрии. Параметры асимметрии нечетного порядка обращаются в нуль после усреднения по фазе  $\varphi$ .

Чтобы углеродную оболочку можно было рассматривать как однородный сферический слой, длина волны электрона должна быть больше, чем расстояние между атомами углерода в оболочке, поэтому энергия электрона ограничивалась  $\varepsilon < 2-3$  а.е. [23]. Как следствие, здесь рассматриваются только главная линия в спектре фотоэлектронов и первый пик от надпороговой ионизации.

Численные тесты показали стабильность результатов по отношению к изменению пространственно-временной сетки и сходимости парциально-волнового ряда для вылетающего электрона.

### **Обсуждение результатов**

Вычисления были проведены для интенсивностей поля  $3.51 \cdot 10^{16}$  Вт/см<sup>2</sup> и  $3.51 \cdot 10^{12}$  Вт/см<sup>2</sup>. Мы начнем обсуждение с малой интенсивности  $3.51 \cdot 10^{12}$  Вт/см<sup>2</sup>. В нашем случае это находится в пределах применимости первого порядка теории возмущений. Однофотонный характер процесса приводит к пренебрежимо малому пику надпороговой ионизации по сравнению с главным фотоэлектронным пиком. Рис.1а показывает отношение вероятностей фотоионизации для атомов водорода, заключенных в фуллереновую оболочку, и в свободном состоянии, вычисленные путем решения нестационарного уравнения Шредингера и в рамках первого порядка теории возмущений. Последняя предполагает бесконечное во времени гармоническое возмущение электромагнитным полем и использует стандартную процедуру вычисления квадрата соответствующего дипольного матричного элемента с волновыми функциями электрона в начальном  $1s$  состоянии и в непрерывном спектре  $\varepsilon r$ . Чтобы найти интенсивности пиков при решении нестационарного уравнения Шредингера мы интегрировали интенсивность по линии фотоэлектронного спектра. Результаты двух подходов для слабого поля находятся в прекрасном согласии.

Потенциал фуллереновой оболочки влияет на интенсивность линий. Относительная вероятность ионизации осциллирует как функция энергии фотона (фотоэлектрона) вследствие эндоэдральных резонансов. Волновая функция  $1s$  электрона хорошо локализована внутри оболочки. В этом случае, согласно анализу работы [9], положения максимумов и минимумов осцилляций соответствуют конструктивной и деструктивной интерференции между тремя  $\epsilon_r$  волнами фотоэлектронов: первоначальной исходящей волны и волн, отраженных от внутренней и внешней границ оболочки. С увеличением энергии электрона оболочка становится более прозрачной, поэтому интерференция и эндоэдральные резонансы затухают. Таким образом, разница между кривыми на рис.1а между  $H@C_{36}$  and  $H@C_{60}$  обусловлена, в основном, различием в интерференционной картине для конечных  $\epsilon_r$  состояний, в то время как  $1s$  функция для этих двух случаев остается практически неизменной.

Интенсивность  $3.51 \cdot 10^{16}$  Вт/см<sup>2</sup> находится далеко за пределами применимости первого порядка теории возмущений: пик надпороговой ионизации в этом случае уже сопоставим по интенсивности с главной фотоэлектронной линией. Заранее неизвестно будут ли проявляться эндоэдральные резонансы при ионизации сильным полем. Существует несколько эффектов, потенциально подавляющих эндоэдральные резонансы, например, интегрирование по промежуточным состояниям спектра (если оставаться в рамках теории возмущений более высокого порядка), уширение фотоэлектронной линии при увеличении интенсивности поля, вклад от других парциальных волн фотоэлектронов. Все эти эффекты изначально учитываются при решении нестационарного уравнения Шредингера. Рис.1б демонстрирует, что, действительно, эндоэдральные резонансы совершенно исчезают для главной линии фотоэлектронного спектра, тогда как для надпороговой ионизации (рис.1д) эндоэдральные резонансы слабо, но проявляются.

На рис.1б,г,е показаны параметры анизотропии  $\beta_2$  и  $\beta_4$  угловых распределений фотоэлектронов (3) для главной и надпороговой линий,

$$\beta_L = \int W_\epsilon \beta_L(\epsilon) d\epsilon / \int W_\epsilon d\epsilon, \quad (5)$$

в зависимости от энергии фотона при интенсивности  $3.51 \cdot 10^{16}$  Вт/см<sup>2</sup>. Интегралы в (5) берутся по соответствующей линии в спектре фотоэлектронов. Для главной линии (рис.1б) параметр  $\beta_2$  очень близок к 2, а параметр  $\beta_4$  очень близок к нулю во всем интервале энергий, кроме области вблизи порога. Это указывает на доминирующий характер р-волны фотоэлектрона, которая приводит к значениям  $\beta_2=2$  и  $\beta_4=0$  независимо от присутствия фуллереновой оболочки. Только для частот  $\omega \leq 20$  эВ другие парциальные волны начинают давать вклад в ионизацию, вызывая отклонения от названных выше значений  $\beta_2$  и  $\beta_4$ . Угловые распределения для надпороговой ионизации (рис.1г,е) чувствительны к

потенциалу фуллереновой оболочки из-за вкладов от нескольких парциальных волн (по крайней мере, s и d волн) во всем интервале энергии фотонов.

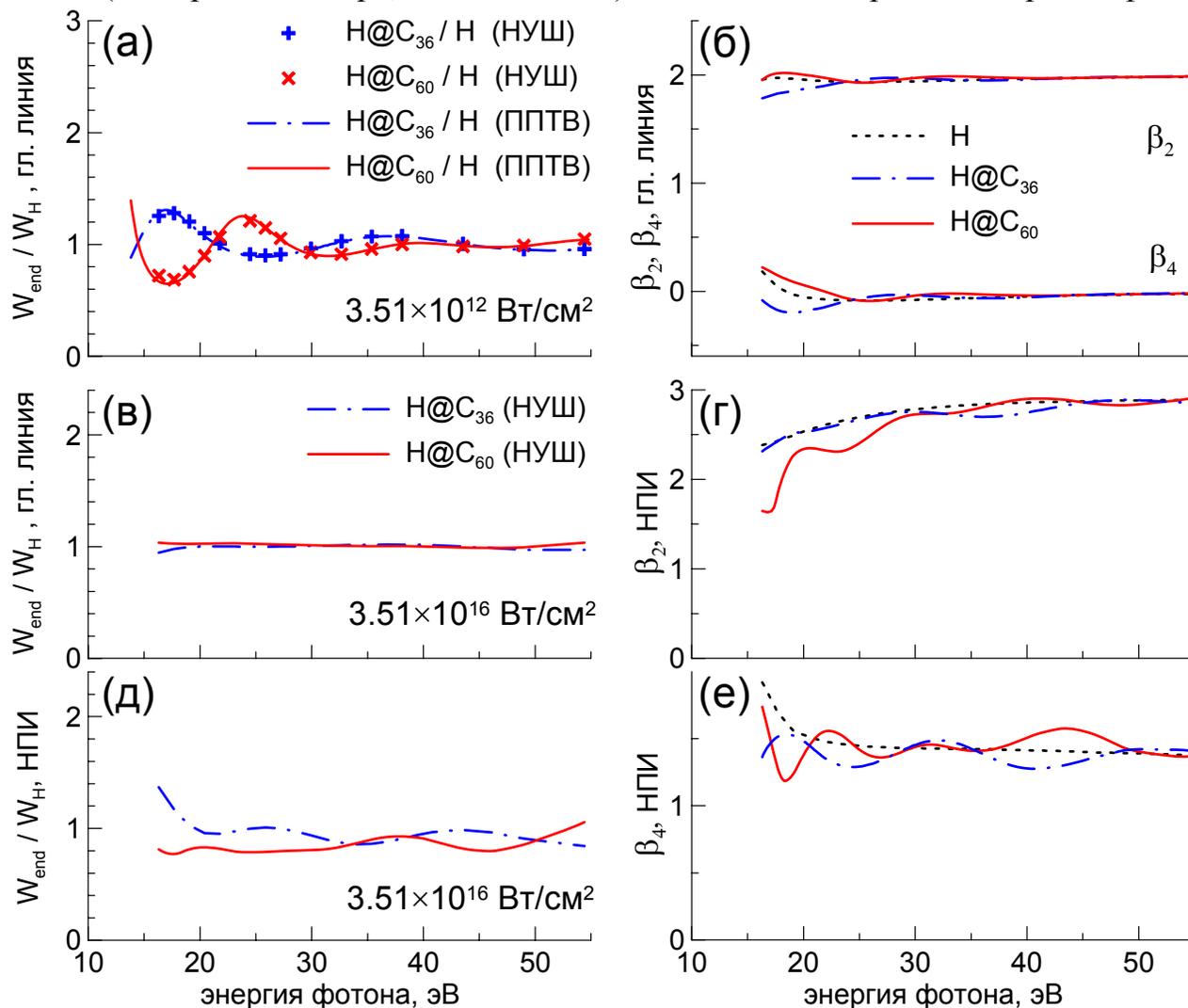


Рис.1. Отношение вероятностей ионизации (левые панели) и параметры асимметрии (правые панели) для атомов водорода, заключенных в фуллереновую оболочку, и в свободном состоянии. Для слабого поля на рис.1а линиями показаны расчеты в первом порядке теории возмущений (ППТВ), а крестиками – расчеты с использованием нестационарного уравнения Шредингера (НУШ). Остальные результаты получены решением НУШ. Для сильного поля (рис. 1б,в,г,д,е) показаны расчеты как для главной линии (рис.1б,в), так и для первого пика надпороговой ионизации (НПИ) (рис.1г,д,е).

## Выводы

Путем решения нестационарного уравнения Шредингера изучено влияние потенциала фуллереновых оболочек  $C_{36}$  и  $C_{60}$  на ионизацию находящегося внутри оболочки атома водорода интенсивным фемтосекундным ВУФ импульсом. Эндоедральные резонансы в зависимости интенсивности основной фотоэлектронной линии от энергии фотона (частоты излучения) исчезают при возрастании яркости излучения. Влияние оболочки сильнее для параметров

углового распределения фотоэлектронов в пике надпороговой ионизации из-за подключения дополнительных, помимо  $\epsilon_r$ , интерферирующих парциальных волн. Хотя вычисления проводились для атомного водорода, мы полагаем, что общие закономерности сохраняются для других похожих случаев ионизации из  $s$  состояний атомов, заключенных в оболочку.

1. V.K. Dolmatov// Photoionization of atoms engaged in spherical fullerenes, *Adv. Quant. Chem.*, **58**, 13 (2009).
2. J. Cioslowski// Electronic Structure Calculations on Fullerenes and Their Derivatives (New York: Oxford University Press, 1995).
3. S. Guha and K. Nakamoto// Electronic structures and spectral properties of endohedral fullerenes, *Coord. Chem. Rev.*, **249**, 1111 (2005).
4. V.K. Dolmatov, A.S. Baltenkov, J.-P. Connerade, and S.T. Manson// Structure and photoionization of confined atoms, *Rad. Phys. Chem.*, **70**, 417 (2004).
5. J.-P. Connerade, V.K. Dolmatov, and S.T. Manson// A unique situation for an endohedral metallofullerene, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **32**, L395 (1999).
6. J.-P. Connerade and R. Semauone// Relativistic study of the electronic structure and 5d orbital of La confined inside a  $C_{60}$  fullerene cage, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **33**, 869 (2000).
7. A.S. Baltenkov// Resonances in photoionization cross sections of inner subshells of atoms inside the fullerene cage, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **32**, 2745 (1999).
8. M.Ya. Amusia, A.S. Baltenkov, and U. Becker// Strong oscillations in the photoionization of 5s electrons in  $Xe@C_{60}$  endohedral atoms, *Phys. Rev. A*, **62**, 012701 (2000).
9. J.-P. Connerade, V.K. Dolmatov, and S.T. Manson// On the nature and origin of confinement resonances, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **33**, 2279 (2000).
10. M.Ya. Amusia, E.Z. Liverts, and V.B. Mandelzweig// Two-electron photoionization of endohedral atoms, *Phys. Rev. A*, **74**, 042712 (2006).
11. J.A. Ludlow, T.-G. Lee, and M.S. Pindzola// Time-dependent close-coupling calculations of the double photoionization of  $He@C_{60}$ , *Phys. Rev. A*, **81**, 023407 (2010).
12. M.Ya. Amusia, A.S. Baltenkov, V.K. Dolmatov, S.T. Manson, and A.Z. Msezane// Confinement resonances in photoelectron angular distributions from endohedral atoms, *Phys. Rev. A*, **70**, 023201 (2004).
13. V.K. Dolmatov and S.T. Manson// Correlation confinement resonances in photoionization of endohedral atoms:  $Xe@C_{60}$ , *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **41**, 165001 (2008).
14. J.-P. Connerade, V.K. Dolmatov, and S.T. Manson// Controlled strong non-dipole effects in photoionization of confined atoms, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **33**, L275 (2000).
15. D.S.A. Coden, S.S. Gomez, and R.H. Romero// Atoms confined in a penetrable potential: effect of the atom position on the electric and magnetic responses, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **44**, 035003 (2011).
16. A.N. Grum-Grzhimailo, B. Abeln, K. Bartschat, D. Weflen, and T. Urness// Ionization of atomic hydrogen in strong infrared laser fields, *Phys. Rev. A* **81** 043408 (2010).
17. A.S. Baltenkov, U. Becker, S.T. Manson, and A.Z. Msezane// Effects of the fullerene ( $C_{60}$ ) potential and position of the atom (A) on spectral characteristics of endohedral atoms  $A@C_{60}$ , *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **43**, 115102 (2010).
18. J.L. Dehmer and D. Dill// Molecular effects on inner-shell photoabsorption. K-shell spectrum of  $N_2^*$ , *J. Chem. Phys.*, **65**, 5327 (1976).

19. P. Declewa, G. De Alti, and M. Stener// Theoretical study of resonances in the metal core photoionization of  $M@C_{60}$  ( $M = \text{Li, Na, K}$ ), *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **32**, 4523 (1999).
20. Y.B. Xu, M.Q. Tan, and U. Becker// Oscillations in the photoionization cross section of  $C_{60}$ , *Phys. Rev. Lett.*, **76**, 3538 (1996).
21. E.M. Nascimento, F.V. Prudente, M.N. Guimarães, and A.M. Maniero// A study of the electron structure of endohedrally confined atoms using a model potential, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **44**, 015003 (2011).
22. L.-F. Yuan, J. Yang, K. Deng, and Q.-S. Zhu// A first-principles study on the structural and electronic properties of  $C_{36}$  molecules, *J. Phys. Chem. A*, **104**, 6666 (2000).
23. M.Ya. Amusia, A.S. Baltenkov, and L.V. Chernysheva// Photoionization of the subvalent subshells of noble gas endohedrals: interference of three resonances, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **41**, 165201 (2008).