

МЕТОД РАСЧЕТА СЕЧЕНИЙ ФОТОИОНИЗАЦИИ ФУЛЛЕРЕНОВ НА ОСНОВЕ ПРИБЛИЖЕНИЙ ЛОКАЛЬНОЙ ПЛОТНОСТИ И СЛУЧАЙНЫХ ФАЗ

В. К. Иванов^a, Г. Ю. Кашенко^a, Р. Г. Полозков^a, А. В. Соловьев^{b}*

^a *Санкт-Петербургский государственный технический университет
195251, Санкт-Петербург, Россия*

^b *Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе Российской академии наук
194021, Санкт-Петербург, Россия*

Поступила в редакцию 24 сентября 2002 г.

Предложен и реализован метод расчета сечений фотоионизации фуллеренов с учетом многоэлектронных корреляций на основе приближений локальной плотности и случайных фаз. Конкретные расчеты проведены для фуллеренов C_{60} и C_{20} . Показано, что в спектре фотоионизации C_{60} возникает плазмонный резонанс, положение и величина которого хорошо согласуются с экспериментальными результатами [14] и результатами других расчетов [17]. Предсказано появление гигантского резонанса в спектре фотоионизации фуллерена C_{20} с центром при энергии фотонов порядка 27 эВ, что соответствует частоте резонансных поверхностных плазмонных колебаний в проводящей сфере.

PACS: 31.10.+z, 31.15.Ew, 33.80.Eh, 36.40.Gk, 71.45.Gm

1. ВВЕДЕНИЕ

Атомные кластеры по количеству составляющих их частиц занимают промежуточное положение между отдельными атомами и объемным материалом. Это приводит к тому, что они обладают свойствами, характерными как для отдельных атомов, так и для объемного материала, что делает их чрезвычайно интересными объектами исследования. В частности, в процессах возбуждения атомных кластеров возникают резонансные плазмонные колебания, которые характерны прежде всего для электронной плотности электронов проводимости в металлах. Известно, что дипольная мода поверхностных плазмонных колебаний ответственна за формирование гигантского резонанса в процессах фотовозбуждения металлических кластеров [1–8]. В процессах рассеяния заряженных частиц на металлических кластерах возбуждение плазмонных колебаний также играет важную роль [9–13].

Поверхностные плазмонные колебания в фуллеренах интенсивно исследовались эксперименталь-

но [14–16] и теоретически [17–22] на протяжении последних десяти лет. Начало этим исследованиям было положено в экспериментальной работе [15] по исследованию спектров электронных потерь на тонких пленках C_{60} , в которой был обнаружен гигантский резонанс с центром при энергии возбуждения порядка 28 эВ. Эти работы стимулировали теоретические исследования коллективных электронных колебаний в изолированных фуллеренах C_{60} [18]. В рамках приближения случайных фаз и приближения сильной связи было предсказано появление гигантского резонанса в функции оптического отклика C_{60} при энергии порядка 20 эВ. Это предсказание было подтверждено экспериментально в работе [14], где было измерено относительное сечение фотоионизации изолированных фуллеренов C_{60} и C_{70} . Измеренные сечения имели ярко выраженный резонансный характер с центром резонанса при энергии порядка 20 эВ. Далее в серии работ детально исследовался оптический отклик фуллеренов C_{60} и C_{70} в рамках различных методов, основанных, как правило, на теории функционала плотности (ТФП), на зависящем от времени приближении локальной плотности (ЗВПЛП) и приближении случайных фаз

*E-mail: solovyov@pro.ioffe.ru

(ПСФ) [15, 17, 19–22].

Последние несколько лет большое внимание уделяется исследованию кластера C_{20} [23–31]. Для кластера C_{20} известны три основных изомера, обладающих минимальной полной энергией, среди которых имеется изомер, близкий по структуре к додекаэдру. Именно этот изомер можно рассматривать как фуллерен наименьшего размера. Сравнение численных результатов полной энергии различных изомеров C_{20} можно найти в работах [23–27]. Попытки исследовать структуру C_{20} экспериментально долгое время не имели успеха [28, 29]. Тем не менее в [30, 31] были получены обнадеживающие результаты относительно возможности существования и синтеза фуллерена C_{20} . Эти результаты дали импульс дальнейшим теоретическим исследованиям этого объекта. Динамические характеристики фуллерена C_{20} исследовались в [31, 32].

В данной работе разработан новый метод и выполнен расчет электронной структуры и спектров фотоионизации фуллеренов C_{20} и C_{60} с учетом многоэлектронных корреляций. Расчет для C_{60} выполнен с целью сравнения с результатами, полученными другими методами. Расчет сечения фотоионизации для фуллерена C_{20} выполнен впервые. Исследована роль многоэлектронных корреляций в формировании плазмонных резонансов в спектрах фотоионизации фуллеренов.

В работе используется атомная система единиц, $|e| = \hbar = m_e = 1$. Энергия выражается в ридбергах Ry .

2. МЕТОДЫ И МОДЕЛИ

2.1. Приближение локальной плотности

Метод самосогласованного поля в рамках теории функционала плотности, предложенный Коном и Шэмом [33], в последнее время все чаще используется для расчета электронной структуры многоэлектронных систем. В рамках данного метода решается система уравнений (в общем случае интегро-дифференциальных) вида

$$\left(\frac{\hat{p}^2}{2} + V_{eff}(\mathbf{r}) \right) \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}), \quad (1)$$

где $\phi_i(\mathbf{r})$, ϵ_i — одноэлектронные волновые функции и энергии.

При этом полная электронная плотность имеет вид

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_e} |\phi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (2)$$

где N_e — число электронов в системе.

Оператор эффективного взаимодействия в (1) состоит из трех частей:

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + V_{xc}(\mathbf{r}). \quad (3)$$

Здесь V — оператор взаимодействия электронов с внешним полем, второй член описывает прямое кулоновское взаимодействие, третий — обменно-корреляционное взаимодействие. При приближенном решении уравнений (1) точное взаимодействие V_{xc} заменяется подходящим приближенным. Для практических вычислений весьма полезным оказалось приближение локальной плотности (ПЛП), в котором предполагается, что рассматриваемая электронная подсистема атомных кластеров ведет себя подобно однородному электронному газу. В данной работе использовалась широко применяемая параметризация Гуннарсона–Лундквиста [34], в рамках которой обменно-корреляционный потенциал представляется в виде

$$V_{xc}^{LDA}(r) = - \left(\frac{9}{4\pi^2} \right)^{1/3} \frac{1}{r_s(r)} - 0.0333 \ln \left(1 + \frac{11.4}{r_s(r)} \right), \quad (4)$$

где

$$r_s(r) = \left(\frac{3}{4\pi n(r)} \right)^{1/3}$$

— радиус Вигнера–Зейтца.

Таким образом, обменно-корреляционный потенциал зависит только от локального значения плотности в данной точке \mathbf{r} , что значительно упрощает численную процедуру решения уравнений (1). На первый взгляд, ПЛП применимо лишь в случае пространственно-однородной системы. Однако, как показывает многолетний опыт численных расчетов, ПЛП может быть с успехом применено и к расчету сильно неоднородных систем, таких как атом или кластер. Существенным недостатком ПЛП является наличие самодействия в операторе межэлектронного взаимодействия $V_{ee}(\mathbf{r})$. Это обстоятельство необходимо учитывать при расчете электронной структуры, так как оно приводит к неправильной асимптотике самосогласованного потенциала.

2.2. Желе-модель для фуллерена

Общепринятой является точка зрения, что фуллерены образуются из осколков планарных графитовых сеток [35]. В графите атомы углерода располагаются в вершинах шестиугольников, образующих плоскость. Различные плоскости связаны между собой слабыми π -связями. В плоскости атомы связаны σ -связями. Это — ковалентные связи, т. е. обобществленные электроны сосредотачиваются на пространственно-фиксированных относительно связываемых атомов орбиталях. При этом в образовании связей участвуют $2s$ - и $2p$ -электроны атомов углерода — по четыре электрона от каждого атома. Для фуллерена C_{60} это дает 240 делокализованных электронов, для фуллерена C_{20} — 80. В процессе образования связей происходит гибридизация атомных орбиталей, т. е. результирующая молекулярная орбиталь состоит из комбинации атомных s - и p -орбиталей в различных пропорциях. Например, в случае фуллерена C_{60} квантовохимические расчеты [35] показывают, что в этой молекуле σ -связь образуется путем гибридизации атомных sp^2 -орбиталей. Оставшийся p -электрон участвует в образовании π -связи. Таким образом, соотношение σ - и π -орбиталей в фуллерене C_{60} равно трем к одному. При этом молекулярные σ -орбитали локализованы в радиальном направлении на радиусе фуллерена, молекулярные π -орбитали, напротив, направлены перпендикулярно поверхности воображаемой сферы фуллерена.

Волновые функции оставшихся двух $1s$ -электронов атомов углерода мало деформируются и по-прежнему сильно локализованы в области расположения данного атома. Поэтому представляется естественным разделить все электроны системы на валентные электроны и электроны остова и рассматривать самосогласованное движение только валентных электронов.

Потенциал остова фуллерена состоит из двух частей: взаимодействия между валентными электронами и электронами остова и взаимодействия валентных электронов с ядрами атомов углерода:

$$V_{core}(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha=1}^{N_{at}} \left\{ -\frac{6}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha}|} + 2 \int \frac{|\psi_{1s}(\mathbf{r}' - \mathbf{R}_{\alpha})|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}' + \mathbf{R}_{\alpha}|} d\mathbf{r}' \right\}. \quad (5)$$

Здесь N_{at} — число атомов в фуллерене, $\psi_{1s}(\mathbf{r}' - \mathbf{R}_{\alpha})$ — волновая функция $1s$ -электрона в ионе C^{4+} , $\{\mathbf{R}_{\alpha}\}$ — совокупность координат атомов. Самосогласованный расчет волновых функций

валентных электронов с учетом реального положения всех N_{at} ионов углерода, соответствующего точечной группе симметрии молекулы, связан со значительными вычислительными трудностями. Поэтому для эффективного исследования динамического отклика фуллеренов необходима более простая, но, тем не менее, адекватная модель. Так, в данной работе для расчета электронной структуры фуллеренов использована модель желе сферического слоя [20]. Основная идея данного приближения заключается в замене реального потенциала остова (5) — усредненным по положениям $\{\mathbf{R}_{\alpha}\}$ сферически-симметричным потенциалом. Подобная замена в значительной степени облегчает численную процедуру расчета электронной структуры фуллерена. Очевидно, что точность данного приближения увеличивается по мере приближения формы кластера к сферической. Адекватность сферически-симметричного приближения для потенциала остова фуллерена C_{60} в задачах по расчету динамического отклика системы была продемонстрирована ранее [20].

Положительный заряд ядер всех атомов кластера в нашей модели усредняется по сфере радиуса R . В дальнейшем радиус этой сферы R называется радиусом фуллерена. В итоге потенциал, создаваемый ядрами, преобразуется к виду

$$V_{n-c}(r) = -\frac{6N_{at}}{r_{>}}, \quad (6)$$

где $r_{>}$ — большее из r и R .

Ранее в работе [20] потенциал остова фуллерена C_{60} заменялся на потенциал, создаваемый усредненным по сфере распределением заряда ионов C^{4+} , т. е. влияние электронов внутренних оболочек сводилось к простой компенсации соответствующего количества заряда ядра. В нашей работе наряду с экранировкой учитывается также пространственная протяженность распределения плотности $1s$ -электронов. Следовательно, вклад в потенциал остова заряда $1s$ -электронного облака учтен более точно.

В соответствии с основным принципом желе-модели — неразличимостью атомов одного типа в кластере — предполагается, что $1s$ -электроны каждого из ионов C^{4+} дают одинаковый вклад в полную электронную плотность остовных электронов. Тогда можно усреднить по сфере электронную плотность одного из ионов, а затем умножить результат на полное число ионов N_{at} :

$$\langle \rho_{1s^2} \rangle(r) = \frac{N_{at}}{4\pi} \int 2|\psi_{1s}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}|)|^2 d\Omega. \quad (7)$$

Здесь $d\Omega = \sin\theta d\theta d\varphi$ — элемент телесного угла, $\mathbf{R} \equiv (R, 0, 0)$ — вектор в сферической системе координат с началом в центре фуллерена. Необходимо отметить, что в конкретных расчетах использовались волновые функции $1s$ -электронов, полученные в приближении Хартри–Фока для атома углерода.

Потенциал, создаваемый усредненной плотностью,

$$V_{1s^2-e}(r) = \int \frac{\langle \rho_{1s^2} \rangle(r')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}', \quad (8)$$

легко вычислить, используя разложение по сферическим гармоникам:

$$V_{1s^2-e}(r) = \int \langle \rho_{1s^2} \rangle(r') \frac{r'^2}{r_{>}} dr'. \quad (9)$$

Интегрирование по r' выполняется численно (методом трапеций). При этом полный потенциал остова есть сумма двух составляющих:

$$V_{core}(r) = V_{n-e}(r) + V_{1s^2-e}(r). \quad (10)$$

Для волновых функций валентных электронов в фуллерене в рамках нашей модели используется стандартное разложение:

$$\phi_i \equiv \phi_{n_i, l_i, m_i}(\mathbf{r}) = \frac{1}{r} P_{n_i l_i}(r) Y_{l_i m_i}(\theta, \varphi), \quad (11)$$

где n_i, l_i, m_i — соответственно главное, орбитальное и магнитное квантовые числа i -ой оболочки, $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ — сферическая гармоника, определяющая угловую зависимость волновой функции, $P_{n_i l_i}(r)$ определяет радиальную зависимость волновой функции и зависит от конкретного вида потенциала $V_{eff}(\mathbf{r})$, при этом $(n - l - 1)$ определяет число узлов радиальной волновой функции. В уравнениях (1) угловые части электронных волновых функций отделяются, что приводит к системе самосогласованных дифференциальных уравнений для радиальных волновых функций, которые решаются численно.

Волновые функции возбужденного состояния электрона $\phi_i^{N+1}(\mathbf{r})$ в приближении замороженного остова являются решением уравнения (1), т.е. линейного уравнения без самосогласования. В этом подходе учитывается, что возбужденный электрон движется в поле всех N_e электронов, а на больших расстояниях самосогласованное поле ведет себя как $-(Z - N_e)/r$. Таким образом, для электронейтральной системы $(N + 1)$ -й электрон оказывается в поле, радиус действия которого порядка размеров системы, т.е. радиуса фуллерена. Это приводит, в

частности, к отсутствию дискретных возбужденных состояний для нейтральных атомов в этом приближении. При этом волновые функции $\phi_i^{N+1}(\mathbf{r})$ при $i > F$ и $\phi_i(\mathbf{r})$ при $i \leq F$ являются решением одной и той же системы уравнений, поэтому они взаимно ортогональны и образуют полный набор в том смысле, что

$$\sum_{i \leq F} \phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r}') + \sum_{i > F} \phi_i^{N+1*}(\mathbf{r}) \phi_i^{N+1}(\mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (12)$$

Численная процедура решения уравнения (1) для состояний дискретного спектра аналогична процедуре решения уравнения (1) для волновых функций основного состояния. Особенность решения уравнения (1) для состояний сплошного спектра заключается в том, что энергия электрона $\epsilon_{s+1} = \kappa^2 > 0$ заранее задана. И поэтому задача перестает быть задачей на определение собственного значения.

2.3. Метод расчета сечений фотоионизации фуллеренов

Полное сечение фотоионизации определяется выражением [37]

$$\sigma(\omega) = \sum_{\nu_1 \nu_2} \sigma_{\nu_1 \nu_2}(\omega), \quad (13)$$

где $\sigma_{\nu_1 \nu_2}(\omega)$ — парциальное сечение, описывающее удаление электрона из оболочки $\nu_1 \equiv n_1 l_1$ вследствие его перехода в состояние сплошного спектра $\nu_2 \equiv \epsilon l_2$. Парциальное сечение фотоионизации определяется формулой

$$\sigma_{\nu_1 \nu_2}(\omega) = \frac{4\pi^2 \alpha}{3} \frac{N_{\nu_1} \omega}{2l_{\nu_1} + 1} |d_{\nu_1 \nu_2}|^2, \quad (14)$$

где ω — энергия фотона, $\epsilon = \epsilon_{nl} + \omega$.

Фотовозбуждение в дискретное состояние описывается силой осциллятора

$$f_{\nu_1 \nu_2} = \frac{N_{\nu_1} \omega_{\nu_1 \nu_2}}{3(2l_{\nu_1} + 1)} |d_{\nu_1 \nu_2}|^2, \quad (15)$$

где $d_{\nu_1 \nu_2}$ — приведенный дипольный матричный элемент в приближении ПЛП или в приближении ПСФ на основе ПЛП, $\alpha = e^2/\hbar c = 1/137$ — постоянная тонкой структуры, $\omega_{\nu_1 \nu_2} = \epsilon - \epsilon_{nl}$ — энергия фотона, N_{ν_1} — число электронов в ν_1 -орбитали.

Сечения фотоионизации и силы осцилляторов в ПЛП и в ПСФ, построенном на основе ПЛП, вычисляются в форме длины и скорости. Во втором из

рассматриваемых случаев сечения фотоионизации в форме длины и скорости должны совпадать при учете влияния всех оболочек кластера. Поэтому их отличие может быть использовано для оценки как полной численной погрешности полученных результатов, так и влияния переходов из других оболочек, кроме рассматриваемой.

Сечения и силы осцилляторов как в одночастичном приближении, так и в приближении случайных фаз должны удовлетворять правилу сумм:

$$N = \sum_{nl} \sum_{n'l'} f_{nl,n'l'} + \frac{1}{2\pi^2\alpha} \int_I^\infty \sigma_{nl}(\omega) d\omega, \quad (16)$$

где N — полное число валентных электронов, $\{nl\}$ — набор квантовых чисел соответствующей орбитали.

В данной работе в качестве одночастичного приближения используется приближение локальной плотности, поэтому дипольные матричные элементы вычисляются с использованием одночастичных волновых функций, найденных из уравнений (1) для основного состояния и в приближении замороженного остова для возбужденных.

Для вычисления амплитуды фотоионизации с учетом многоэлектронных корреляций $\hat{D}(\omega)$ мы использовали приближение случайных фаз. Символически уравнение ПСФ может быть представлено в следующем виде:

$$\hat{D}(\omega) = \hat{d} + \hat{D}(\omega)\hat{\chi}(\omega)\hat{V}. \quad (17)$$

В конкретных расчетах уравнение (17) решается численно. Для этого следует воспользоваться матричной формой уравнения (17), выражающей матричные элементы амплитуды поглощения фотона $\langle k_2 | \hat{D}(\omega) | k_1 \rangle$ через их значения в одночастичном приближении $\langle k_2 | \hat{d} | k_1 \rangle$, матричные элементы оператора $\hat{\chi}(\omega)$, описывающего распространение во времени электрон-дырочного возбуждения, и матричные элементы межэлектронного взаимодействия $\langle k_2 k'_1 | \hat{V} | k_1 k'_2 \rangle$ [40]. Необходимо отметить, что так как в качестве одночастичного приближения в данной работе используется приближение локальной плотности в рамках теории функционала плотности, ядро межэлектронного взаимодействия V необходимо брать [38, 39] в виде

$$V^{DFT}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \left. \frac{\delta^2 E_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r}) \delta n(\mathbf{r}')} \right|_{n=n_0(\mathbf{r})}, \quad (18)$$

где $E_{xc}[n]$ — обменно-корреляционный функционал. В приближении локальной плотности [34]

$$\left. \frac{\delta^2 E_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r}) \delta n(\mathbf{r}')} \right|_{n=n_0(\mathbf{r})} = \left. \frac{\partial^2 \epsilon_{xc}^{hom}[n]}{\partial n^2} \right|_{n=n_0(\mathbf{r})} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (19)$$

Здесь $\epsilon_{xc}^{hom}[n]$ — обменно-корреляционная энергия однородного электронного газа плотности n . В данной работе для $\epsilon_{xc}^{hom}[n]$ использовалось широко применяемое приближение Гуннарсона–Лундквиста [34].

Численная процедура решения уравнений (17) в данной работе полностью аналогична процедуре, описанной в книге [40]. Однако особенность нашего подхода заключается в том, что матричные элементы в уравнении (17) вычисляются с одночастичными волновыми функциями, найденными из уравнений (1) для основного состояния и в приближении замороженного остова для возбужденных, а не на основе приближения Хартри–Фока. Поэтому данный метод расчета уместно называть ПСФ на основе ПЛП. В рамках ПСФ на основе ПЛП сечение фотоионизации рассчитывается с учетом внутри- и межоболочечных корреляций [37]. Переход характеризуется заданием $\{n_1 l_1\}$ -вакансии и возбужденного $\{n_2(\epsilon_2) l_2\}$ -состояния (n_2 — для дискретного спектра, ϵ_2 — для непрерывного спектра)

3. РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ СЕЧЕНИЙ ФОТОИОНИЗАЦИИ C_{60} И C_{20}

3.1. Электронная структура C_{60} и C_{20}

В работе [36] было предложено установить соответствие между волновыми функциями с определенным количеством узлов радиальной части волновой функции и σ - и π -орбиталями планарных графитовых сеток. Это соответствие очень простое: безузловые функции, сильно локализованные в радиальном направлении на радиусе фуллерена, соответствуют σ -орбиталям, функции с одним узлом — π -орбиталям. В данной работе электронные конфигурации основного состояния фуллеренов выбираются с использованием этого соответствия. Именно, так как для основного состояния C_{60} соотношение количества σ - и π -орбиталей равно трем к одному [35], соотношение электронов, расположенных на

безузловых и одноузловых оболочках $\{n, l\}$, берется в аналогичной пропорции. Это дает 180 электронов на безузловых оболочках, 60 электронов на оболочках с одним узлом радиальной волновой функции:

$$\underbrace{1s^2 2p^6 3d^{10} 4f^{14} 5g^{18} 6h^{22} 7i^{26} 8k^{30} 9l^{34} 10m^{18}}_{\text{без узлов, } 180e^-} \\ \underbrace{2s^2 3p^6 4d^{10} 5f^{14} 6g^{18} 7h^{10}}_{\text{один узел, } 60e^-}$$

(здесь и далее используется атомная схема обозначения электронной конфигурации nl_e^N [41]). Для фуллерена C_{20} также известно количество орбиталей, которые могут быть однозначно охарактеризованы как σ - или π -орбитали: $n_\sigma = 30$, $n_\pi = 8$. Так как каждая из этих орбиталей дважды вырождена по спину, в сумме это дает 76 электронов. Оставшиеся две молекулярные орбитали не могут быть однозначно охарактеризованы как σ или π . По аналогии с C_{60} σ - и π -орбиталям ставятся в соответствие безузловые и одноузловые волновые функции. Оставшиеся электроны располагаются в соответствии с принципом минимума полной электронной энергии. Таким образом, электронная конфигурация основного состояния фуллерена C_{20} выглядит следующим образом:

$$\underbrace{1s^2 2p^6 3d^{10} 4f^{14} 5g^{18} 6h^{14=10+4}}_{\text{без узлов, } (60 + 4)e^-} \quad \underbrace{2s^2 3p^6 4d^8}_{\text{один узел, } 16e^-}$$

Необходимо отметить, что в приведенных электронных конфигурациях внешние безузловые и одноузловые оболочки лишь частично заполнены. Так как для столь большого количества электронов на незаполненной оболочке практически невозможно построить всю совокупность термов для данной электронной конфигурации, мы использовали приближение усредненного терма. В этом приближении электронный заряд равномерно размазывается по орбитали с определенными $\{n, l\}$. То есть фактически максимальное число $2(2l + 1)$ заполнения орбитали $\{n, l\}$ заменяется на действительное число заполнения данной орбитали N_{nl} . Тогда электронная плотность валентных электронов представляется в виде

$$n(r) = \sum_{nl} \frac{N_{nl}}{4\pi} \left(\frac{1}{r} P_{nl}(r) \right)^2. \quad (20)$$

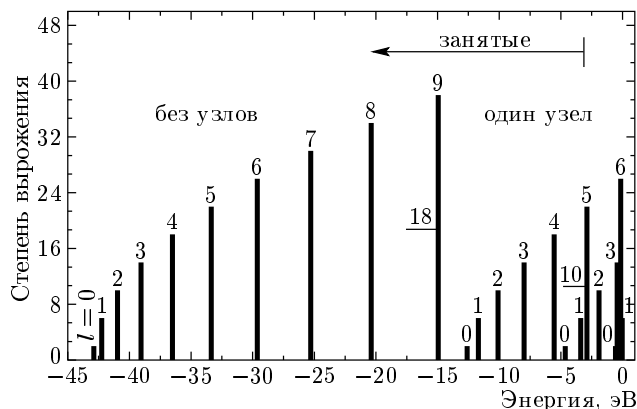


Рис. 1. Схема расположения и значения одноэлектронных энергий валентных электронов C_{60} . Цифры над столбиками — значения углового момента l состояния. Цифрами 18 (для внешнего безузлового состояния) и 10 (для внешнего одноузлового состояния) обозначены числа заполнения не до конца заполненных состояний. Остальные состояния заполнены полностью

Схема расположения и значения одночастичных энергий основного состояния валентных электронов C_{60} изображена на рис. 1. На рис. 2 изображена электронная плотность и самосогласованный потенциал C_{60} , полученные в приближении локальной плотности.

Самосогласованный потенциал уменьшается на больших расстояниях быстрее, чем кулоновский потенциал. Это обусловлено неправильной асимптотикой самосогласованного потенциала в ПЛП, так как каждый электрон движется в поле всех 240 электронов, т.е. в поле нейтральной системы. В таких случаях говорят, что волновые функции вычисляются в $(N + 1)$ -базисе. В результате одночастичные уровни энергии имеют значение меньше, чем в случае потенциала с правильной, кулоновской, асимптотикой. Действительно, уменьшение ширины потенциальной ямы при сохранении ее глубины приводит к выталкиванию одночастичных уровней вверх. В частности, это приводит к уменьшению потенциала ионизации $I_p = 2.88$ эВ, что существенно меньше значения, полученного из эксперимента $I_p^{exp} = 7.6$ эВ [14]. Физически это понятно: каждый электрон фактически движется в поле нейтральной системы, а значит, слабее связывается. Поэтому для проверки применимости схемы $(N + 1)$ -базиса мы провели расчеты электронной структуры фуллерена C_{60} в ПЛП с частично исключенным самодействием. Для этого уравнение (1) было представлено в виде

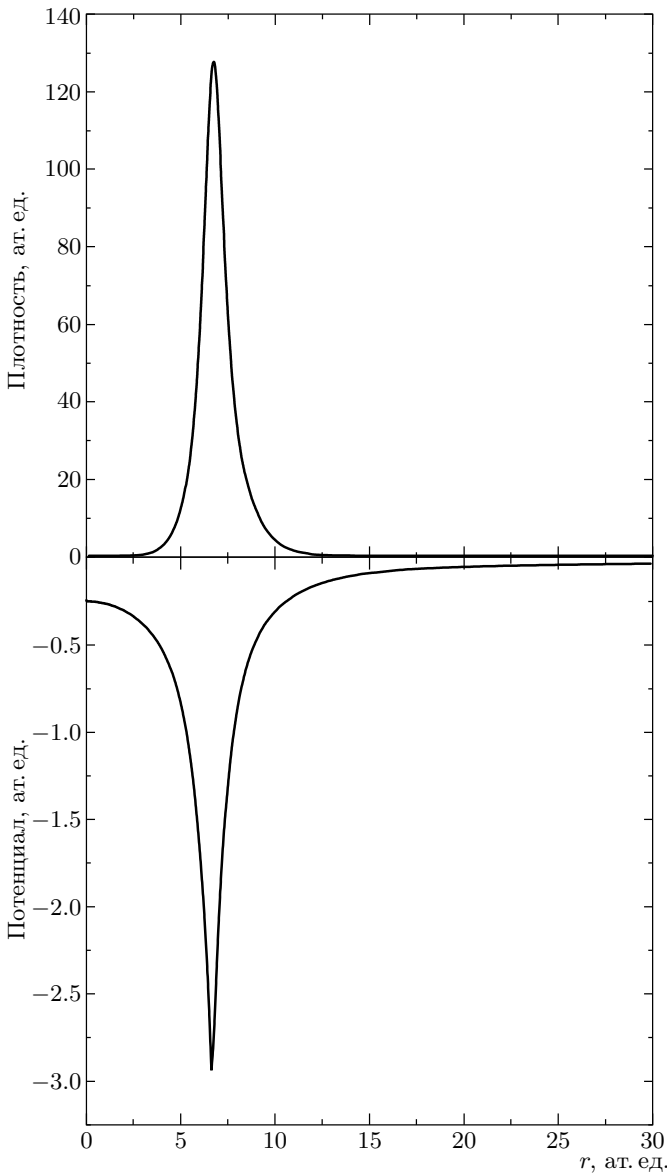


Рис. 2. Самоогласованный потенциал C_{60} и полная электронная плотность валентных электронов, рассчитанные в приближении локальной плотности

$$\left(\frac{\hat{p}^2}{2} + V_{core}(r) + \sum_{j=1}^s \int \frac{N_j |\phi_j(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{xc}(n(r)) \right) \times \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}). \quad (21)$$

Здесь, как и прежде,

$$i \equiv \{nl\}, \quad n(r) = \sum_{i=1}^s N_i |\phi_i(\mathbf{r})|^2.$$

Для исключения самодействия число заполнения для той оболочки, которая рассчитывается, уменьшается на единицу $N_i \rightarrow N_i - 1$:

$$\left(\frac{\hat{p}^2}{2} + V_{core}(r) + \sum_{j \neq i}^s \int \frac{N_j |\phi_j(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{xc}(n^*(r)) \right) \phi_i(\mathbf{r}) + \int \frac{(N_i - 1) |\phi_i(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}). \quad (22)$$

Здесь

$$n^*(r) = \sum_{j \neq i}^s N_j |\phi_j(\mathbf{r})|^2 + (N_i - 1) |\phi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (23)$$

Таким образом, каждый электрон находится в поле 239 электронов, или, как говорят, волновые функции рассчитываются в N -базисе. Нетрудно видеть, что в этом случае для каждой оболочки i будет свой потенциал. Это означает, во-первых, что получаемые орбитали не будут ортогональны, а следовательно, не будут образовывать полный набор. Поэтому без дополнительной ортогонализации их нельзя будет использовать для вычисления динамического отклика системы. Во-вторых, проведенные по этой схеме расчеты показали, что, хотя значение потенциала ионизации ($I_p^N = 5.52$ эВ) приблизилось к правильному I_p^{exp} [14], структура уровней осталась прежней. Под структурой понимается относительное расположение уровней и расстояния между ними. То есть фактически вся электронная структура сместилась вниз примерно на разницу $I_p^{exp} - I_p$. С физической точки зрения это означает, что поскольку число электронов в оболочках фуллерена весьма велико, удаление из полной электронной плотности одного электрона не сильно изменяет ее в области поверхности фуллерена. Поэтому вид потенциала не сильно изменяется на расстояниях порядка радиуса фуллерена. На основе выполненного анализа было решено оставить более удобную и последовательную $(N + 1)$ -схему вычисления волновых функций, используя при этом в дальнейших расчетах значения одноэлектронных энергий, сдвинутые по шкале энергии в большую сторону на величину $I_p^{exp} - I_p$.

Так как результаты вычислений электронной структуры C_{60} , выполненные в рамках нашей модели, неплохо согласуются с результатами других работ [17, 20, 21], было решено использовать данное приближение для расчета электронной структуры нового объекта — фуллерена C_{20} .

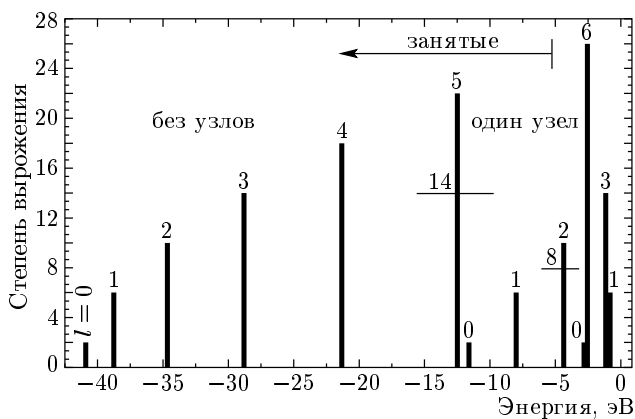


Рис. 3. Схема расположения и значения одноэлектронных энергий валентных электронов C₂₀. Цифры над столбиками — значения углового момента *l* состояния. Цифрами 14 (для внешнего безузлового состояния) и 8 (для внешнего одноузлового состояния) обозначены числа заполнения не до конца заполненных состояний. Остальные состояния заполнены полностью

Вычисленный энергетический спектр представлен на рис. 3. Безузловые орбитали заполняются вплоть до $l = 5$, одноузловые орбитали заполняются вплоть до $l = 2$. Самосогласованный потенциал и электронная плотность представлены на рис. 4. Как и в случае C₆₀, электронная плотность сильно локализована и имеет максимум на радиусе фуллерена. Соответственно, самосогласованный потенциал имеет острый минимум на поверхности воображаемой сферы, в которую вписан фуллерен. Значения одночастичных энергий оказываются несколько завышенными. В частности, значение потенциала ионизации $I_p = 4.362$ эВ несколько меньше значения $I_p^{MO} = 6.939$ эВ, полученного из квантовохимических расчетов [32].

3.2. Спектры фотоионизации фуллеренов C₆₀ и C₂₀

Рассмотрим результаты вычисления сечения фотоионизации фуллерена C₆₀. Полный электронный спектр молекулы C₆₀ как ниже, так и выше уровня Ферми представлен на рис. 1. Возбужденные состояния электрона выбирались в соответствии с правилами отбора для дипольных переходов $l \rightarrow l \pm 1$. Волновые функции возбужденных состояний находились в приближении замороженного остова. Как уже упоминалось, в этом приближении возбужденный электрон находится в потенциале короткого ра-

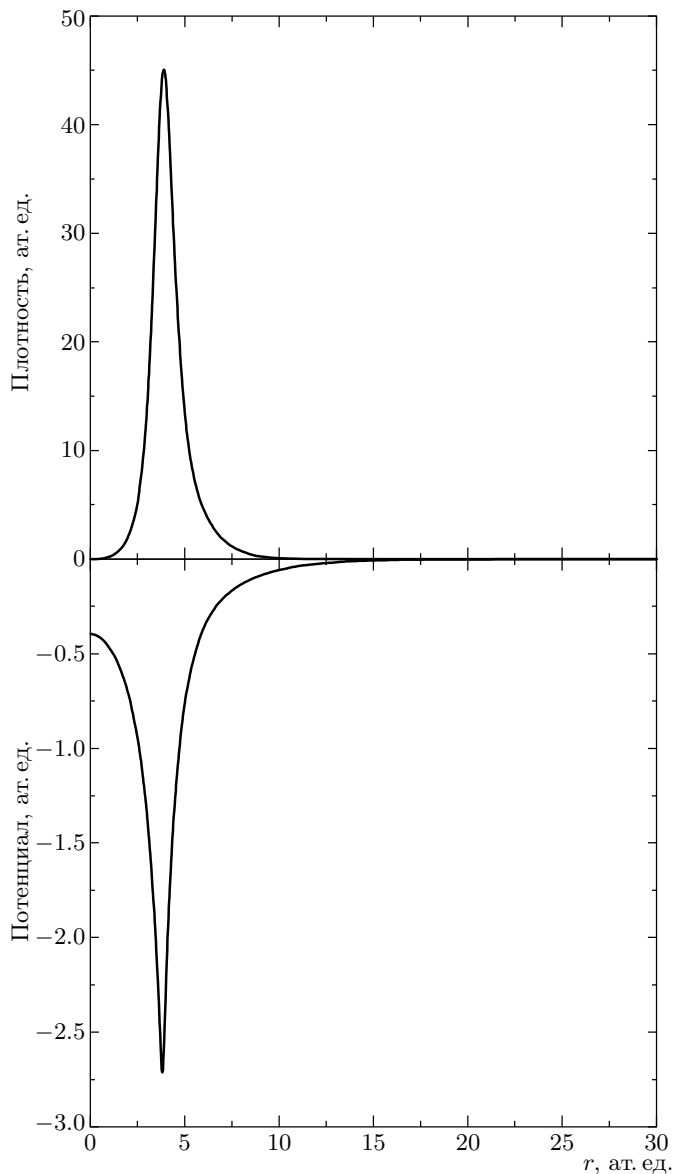


Рис. 4. Самосогласованный потенциал C₂₀ и полная электронная плотность валентных электронов, рассчитанные в приближении локальной плотности

диуса, в котором может существовать лишь ограниченное число дискретных возбужденных состояний. Были найдены следующие дискретные уровни: $3s, 4p, 5d, 4s, 6f, 8i, 5p$. Из рисунка видно, что два дискретных возбужденных состояния $3s$ и $4p$ «провалились» ниже уровня Ферми. Прежде всего это связано с ограниченной справедливостью предположения о сферической симметрии остова C₆₀. Как было показано в работе [20], учет точной симметрии остова — икосаэдрической — сдвигает эти уровни в область выше уровня Ферми. В этой же работе было

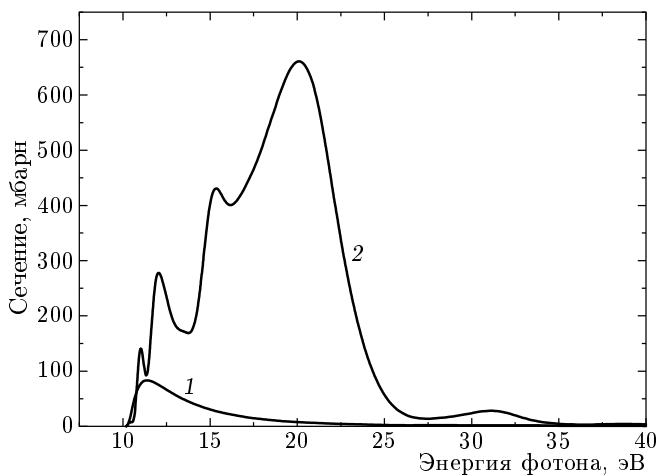


Рис. 5. Парциальные сечения фотоионизации $6g$ -оболочки фуллерена C_{60} : 1 — расчет в одночастичном приближении (ПЛП), 2 — расчет с учетом многоэлектронных корреляций (ПСФ и ПЛП)

показано, что учет точной симметрии остова приводит к малой поправке к псевдопотенциалу, описывающему взаимодействие валентных электронов с остовом, которая может быть учтена в рамках теории возмущений.

Мы рассматривали возможные переходы, начиная с самой внешней $7h$ -оболочки вплоть до оболочки $7i$ — всего 19 переходов. Карта переходов выглядит следующим образом:

$$7h \rightarrow (8i, Eg); \quad 6g \rightarrow (7h, 6f); \quad 5f \rightarrow (Eg, 5d);$$

$$4d \rightarrow (6f, 4p(5p)); \quad 3p \rightarrow (5d, 3s(4s));$$

$$2s \rightarrow (4p(5p)); \quad 10m \rightarrow (En, El); \quad 9l \rightarrow (10m, Ek);$$

$$8k \rightarrow (El, 8i); \quad 7i \rightarrow (Ek, 7h).$$

Отметим, что в силу того, что внешние безузловая $10m$ - и одноузловая $7h$ -оболочки являются не до конца заполненными, переходы в них являются разрешенными. В дальнейшем будем называть σ -переходами переходы из σ орбиталей и π -переходами переходы из π -орбиталей.

Парциальные сечения в ПСФ на основе ПЛП имеют ярко выраженную резонансную форму. Основной вклад в формирование гигантского резонанса вносят переходы с внешних π -орбиталей. В качестве примера на рис. 5 приведены парциальные сечения фотоионизации $6g$ -оболочки фуллерена C_{60} . Формы парциальных сечений в одночастичном приближении и в приближении случайных фаз заметно различаются. Более того, происходит значительное перераспределение сил осцилляторов. Если

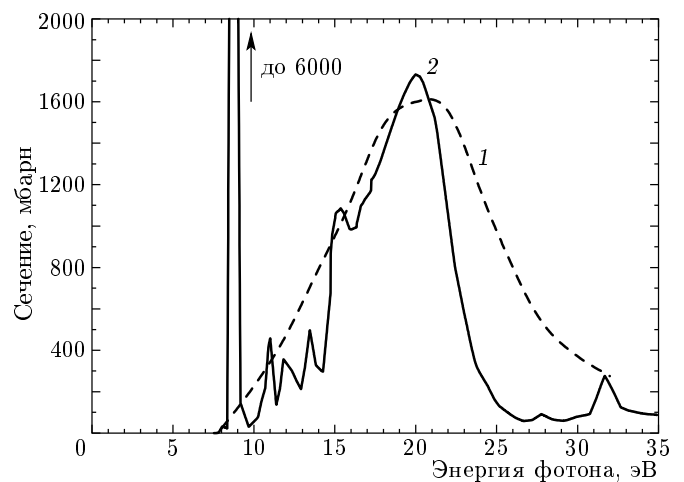


Рис. 6. Полное сечение фотоионизации C_{60} : 1 — экспериментальные данные [14], 2 — расчет в приближении случайных фаз и приближении локальной плотности; рассчитанное сечение сдвинуто в сторону больших значений энергий фотонов на $\Delta = I_p^{exp} - I_p^{our}$ [14] (см. объяснение в тексте)

в одночастичном приближении основной вклад в правило сумм вносили силы осцилляторов: 22 % — вклад непрерывного спектра, 78 % — вклад сил осцилляторов, то в ПСФ на основе ПЛП основной вклад вносит область непрерывного спектра — 75 %. Все это говорит о сильной роли многоэлектронных корреляций в формировании спектра.

На рис. 6 представлены полное сечение фотоионизации фуллерена C_{60} с учетом многоэлектронных корреляций, полученное методом ПСФ, на основе ПЛП, и экспериментальное сечение из работы [14], нормированное согласно [16]. Сечение в ПСФ на основе ПЛП сдвинуто по шкале энергий в сторону больших энергий фотонов на величину $I_p^{exp} - I_p^{our}$. Главными особенностями сечения фотоионизации являются два резонанса: первый — припороговый, второй — с центром приблизительно в районе 20 эВ и шириной около 10 эВ. Из сравнения теоретически предсказанного и экспериментального сечений видно, что положение и величина гигантского резонанса воспроизводятся в нашей модели правильно. Однако, как видно из рис. 6, в припороговой области есть качественное различие теоретического и экспериментального сечений: в теоретическом сечении предсказывается узкий и высокий припороговый резонанс. Ниже будут обсуждены условия его возникновения и его природа.

Аналогичный расчет был проведен для фуллерена C_{20} . Полный электронный спектр молекулы C_{20}

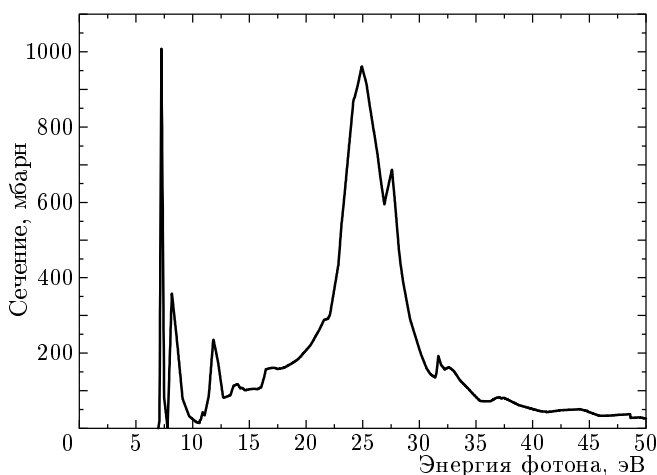
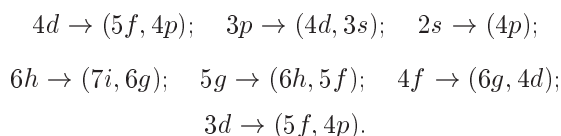


Рис. 7. Полное сечение фотоионизации C_{20} — расчет в приближении случайных фаз и приближении локальной плотности; рассчитанное сечение сдвинуто в сторону больших значений энергий фотонов на $\Delta = I_p^{quant\ chem} - I_p^{our}$ [32]

как ниже, так и выше уровня Ферми представлен на рис. 3. Как и в случае с C_{60} , было найдено лишь несколько дискретных уровней: $3s$, $7i$, $5f$, $4p$. Мы рассмотрели все возможные переходы, начиная с самой внешней $4d$ -оболочки вплоть до оболочки $3d$. Карта переходов выглядит следующим образом:



В силу того что внешние безузловая $6h$ - и одноузловая $4d$ -оболочки являются не до конца заполненными, переходы в них являются разрешенными.

На рис. 7 представлено полное сечение фотоионизации фуллерена C_{20} с учетом многоэлектронных корреляций, полученное методом ПСФ на основе ПЛП. Из рис. 7 видно, что сечение фотоионизации молекулы фуллерена C_{20} , рассчитанное с учетом многоэлектронных корреляций, имеет ярко выраженную резонансную форму. Главными особенностями сечения фотоионизации, как и в случае C_{60} , являются два резонанса: первый — припороговый, второй — с центром приблизительно в районе 27 эВ и шириной около 7 эВ. Условия их возникновения и их природа будут обсуждаться ниже.

3.3. Резонансы в спектрах C_{60} и C_{20}

Спектры фотоионизации молекул фуллеренов C_{60} и C_{20} имеют ярко выраженную резонансную

форму. При этом условия возникновения резонансов в спектрах фотоионизации двух молекул и их физическая природа одинаковы.

Припороговые резонансы в спектрах фотоионизации целиком определяются переходами из внешних π -орбиталей. При этом если в одночастичном приближении велики значения сил осцилляторов π - π -переходов в дискретные возбужденные состояния, то при расчете в ПСФ на основе ПЛП появляются узкие припороговые резонансы в сплошном спектре. Таким образом, вследствие учета многоэлектронных корреляций силы осцилляторов перераспределяются. Тот факт, что припороговые резонансы узкие, физически означает, что удаленный электрон с малой энергией находится длительное время вблизи фуллерена. Так как расчет возбужденных волновых функций выполнялся в $(N+1)$ -базисе, фактически удаленный электрон соответствует добавленному $(N+1)$ электрону. Поэтому можно провести аналогию между существованием метастабильных состояний отрицательных ионов фуллеренов и дискретными возбужденными состояниями в нашем приближении. Известно [42], что существует большое количество метастабильных состояний фуллерена C_{60}^- . В работе [32] также предсказано существование метастабильных состояний C_{20}^- , проявляющихся в процессах неупругого рассеяния медленных электронов на фуллерене C_{20} . Положения припороговых резонансов в спектрах C_{60} и C_{20} , полученных в нашем расчете, находятся в хорошем согласии с энергиями этих метастабильных состояний. Необходимо также отметить, что в ПСФ происходит значительная переоценка сечений вблизи порога за счет ограничений метода. Действительно, в этом случае фотоэлектрон обладает небольшой энергией и необходимо учитывать явления релаксации остова, т. е. выходить за рамки ПСФ.

Второй резонанс в спектрах фотоионизации C_{20} и C_{60} может быть охарактеризован как коллективный, или гигантский. Возникает он в парциальных сечениях фотоионизации в приближении случайных фаз, которое учитывает межэлектронные корреляции. В одночастичном спектре его нет. Поэтому можно утверждать, что возникновение гигантского резонанса — это проявление коллективных мод возбуждений кластера. Как показали численные расчеты, его появление обязано взаимодействию π -переходов с σ -переходами. Это обстоятельство иллюстрируется рис. 8: взаимодействие между π -переходами не приводит к возникновению гигантского резонанса в парциальном сечении, и только подключение канала с σ -переходом приводит к

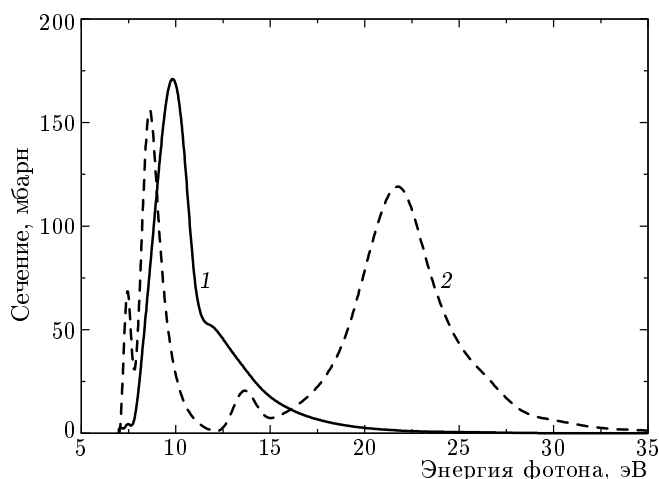


Рис. 8. Парциальное сечение перехода $4d \rightarrow \epsilon p$ в C_{20} : 1 — расчет в ПСФ и ПЛП с корреляциями между переходами из π -орбиталей, 2 — расчет в ПСФ и ПЛП с корреляциями между переходами из π -орбиталей и переходом из внешней σ -орбитали

его появлению. Этот результат можно объяснить, рассматривая процесс коллективных возбуждений на языке колебаний электронной плотности соответствующей пространственной конфигурации. Действительно, σ -орбитали представлены безузловыми в радиальном направлении волновыми функциями, имеющими максимум на поверхности фуллере-на и сильно локализованными вблизи этой поверхности. Поэтому возбуждение электронной плотности σ -орбиталей будет носить характер осцилляций электронной плотности в узком приповерхностном слое, т. е. поверхностных плазмонных колебаний.

Ранее в ряде работ в рамках классической электродинамики [43] и в рамках теории линейного отклика многоэлектронных систем [11] была получена формула для резонансной частоты колебаний электронной плотности в проводящей сфере с диэлектрической проницаемостью $\epsilon(\omega) = 1 - \omega_p^2/\omega^2$ (ω_p — частота плазмонных колебаний в объемном материале):

$$\omega_l = \sqrt{\frac{l(l+1)N_e}{(2l+1)R_{ful}^3}} \quad (24)$$

(ω_l — частота поверхностных плазмонных колебаний с угловым моментом l , N_e — число делокализованных электронов). Для фуллере-на C_{60} имеем $R = 6.6624$ ат. ед. [35], $N_e = 240$, для $l = 1$ (соответствует возбуждению дипольных плазмонных колебаний) имеем $\omega_1 = 20$ эВ. Из рис. 7 видно, что положение гигантского резонанса в нашем расчете соответствует положению дипольного поверхностно-

го плазмонного резонанса. Аналогично, для фуллере-на C_{20} имеем $R = 3.86$ ат. ед. [32], $N_e = 80$, для $l = 1$ (соответствует возбуждению дипольных плазмонных колебаний) имеем $\omega_1 = 27$ эВ. Из рис. 7 видно, что положение гигантского резонанса в нашем расчете соответствует положению дипольного поверхностного плазмонного резонанса.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное исследование показало, что многоэлектронные корреляции играют определяющую роль в формировании спектров фотоионизации фуллеренов C_{20} и C_{60} . Сечения фотоионизации фуллеренов C_{20} и C_{60} , рассчитанные в рамках метода, объединяющего приближения случайных фаз и локальной плотности, имеют гигантские резонансы одинаковой физической природы. Они возникают как следствие коллективных возбуждений электронной плотности — поверхностных плазмонных колебаний. Метод расчета электронной структуры фуллеренов, выполненный на основе приближения локальной плотности в рамках сферической модели желе слоя, позволяет получить самосогласованные потенциалы фуллеренов C_{20} и C_{60} , имеющие острый минимум вблизи поверхности фуллеренов.

Для фуллере-на C_{60} расчет носил тестовый характер, так как к настоящему времени существует достаточное количество теоретических и экспериментальных работ по исследованию оптического отклика этого объекта [14, 16–22]. Критерием проверки расчета служило сравнение теоретически предсказанного сечения с экспериментальным, измеренным в работе [14]. Положение и величина гигантского резонанса в спектре фотоионизации C_{60} , полученном в данной работе, хорошо согласуется с результатом экспериментальной работы [14], нормированным согласно работе [16]. Таким образом, можно утверждать, что предложенный метод позволяет с достаточной точностью рассчитывать, по крайней мере в области резонанса, сечение фотоионизации фуллеренов. Поэтому данный метод расчета был применен к новому малоисследованному объекту — фуллере-ну C_{20} .

В рамках данного метода впервые получено сечение фотоионизации фуллере-на C_{20} в широкой области энергий фотонов с учетом многоэлектронных корреляций. Сечение получено с учетом корреляций во всех переходах. В рамках данного метода получают абсолютные значения сечений фотоионизации,

что представляет большой интерес для экспериментальных исследований.

В спектре фотоионизации фуллерена C_{20} обнаружен гигантский резонанс. Исследованы условия возникновения и механизм, ответственный за возникновение гигантского резонанса, — возбуждение поверхностных плазмонных колебаний. Установлена определяющая роль коллективных возбуждений в формировании спектра фотоионизации C_{20} .

Необходимо отметить, что в области порога ионизации кластера наш метод расчета завышает значения сечений фотовозбуждения, что связано с ограничением метода случайных фаз. Однако, несмотря на это, разработанная модель может быть применена к исследованию широкого класса процессов столкновений с участием фуллеренов и сферических металлических кластеров.

Данная работа стала возможной благодаря финансовой поддержке РФФИ (грант № 03-02-26026), Министерства высшего образования (грант № Е00-3.4-549), INTAS (грант № 97-603), Шестого конкурса 1999 г. научных проектов молодых ученых РАН по фундаментальным и прикладным исследованиям (грант № 44).

ЛИТЕРАТУРА

1. W. A. De Heer, Rev. Mod. Phys. **65**, 611 (1993).
2. M. Brack, Rev. Mod. Phys. **65**, 677 (1993).
3. C. Brechignac and J. P. Connerade, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **27**, 3795 (1994).
4. *Clusters of Atoms and Molecules, Theory, Experiment and Clusters of Atoms*, ed. by H. Haberland, Springer Series in Chemical Physics, Berlin, Heidelberg, New York, Springer (1994), Vol. 52.
5. F. Alasia, R. A. Broglia, H. E. Roman et al., J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **27**, L663 (1994).
6. M. Madjet, C. Guet, and W. R. Johnson, Phys. Rev. A **51**, 1327 (1995).
7. U. Kreibig and M. Vollmer, *Optical Properties of Metal Clusters*, Berlin, Heidelberg, Springer-Verlag (1995), p. 328.
8. A. V. Korol and A. V. Solov'yov, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **30**, 1105 (1997).
9. W. Ekardt, Phys. Rev. Lett. **33**, 1925 (1984).
10. W. Ekardt, Phys. Rev. B **35**, 3702 (1986).
11. L. G. Gerchikov, A. V. Solov'yov, J. P. Connerade, and W. Greiner, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **30**, 4133 (1997).
12. L. G. Gerchikov, A. N. Ipatov, and A. V. Solov'yov, J. Phys. B: At. Mol. Phys. **30**, 5939 (1997).
13. L. G. Gerchikov, A. N. Ipatov, A. V. Solov'yov, and W. Greiner, J. Phys. B: At. Mol. Phys. **31**, 3065 (1998).
14. I. V. Hertel, H. Steger, J. de Vries et al., Phys. Rev. Lett. **68**, 784 (1992).
15. J. H. Weaver, J. L. Martins, T. Komeda et al., Phys. Rev. Lett. **66**, 1741 (1991).
16. T. Liebsch, O. Plotzke, F. Heiser et al., Phys. Rev. A **52**, 457 (1995).
17. M. J. Puska and R. M. Nieminen, Phys. Rev. A **47**, 1181 (1993).
18. G. F. Bertsch, A. Bulgac, D. Tomanek et al., Phys. Rev. Lett. **67**, 2690 (1991).
19. N. Ju, A. Bulgac, and J. W. Keller, Phys. Rev. B **48**, 9071 (1993).
20. K. Yabana and G. F. Bertsch, Physica Scripta **48**, 633 (1993).
21. G. Wendin and B. Wastberg, Phys. Rev. B **48**, 14764 (1993).
22. F. Alasia, R. A. Broglia, H. E. Roman et al., J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **27**, L643 (1994).
23. V. Parasuk and G. Almlöf, Chem. Phys. Lett. **184**, 187 (1991).
24. M. C. Domene, P. W. Fowler, P. A. Madden et al., Chem. Phys. Lett. **314**, 158 (1999).
25. R. O. Jones, J. Chem. Phys. **110**, 5189 (1998).
26. S. Sokolova, A. Luchow, and J. B. Anderson, Chem. Phys. Lett. **323**, 229 (2000).
27. J. M. L. Martin, J. El-Yazal, and J.-P. Francois, Chem. Phys. Lett. **248**, 345 (1996).
28. G. von Helden, M. T. Hsu, N. G. Gotts et al., Chem. Phys. Lett. **204**, 15 (1993).
29. C. J. Brabec, E. B. Anderson, B. N. Davidson et al., Phys. Rev. B **46**, 7326 (1992).
30. K. Hata, M. Ariff, K. Tohij et al., Chem. Phys. Lett. **308**, 343 (1999).
31. H. Prizbach, A. Weller, P. Landenberger et al., Nature **407**, 60 (2000).

32. F. A. Gianturco, G. Yu. Kashenok, R. R. Lucchese et al., *J. Chem. Phys.* **116**, 2811 (2002).
33. W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev. A* **140**, 1133 (1965).
34. O. Gunnarsson and B. I. Lundqvist, *Phys. Rev. B* **13**, 4274 (1976).
35. R. C. Haddon, L. E. Brus, and K. Raghavachari, *Chem. Phys. Lett.* **125**, 459 (1986).
36. J. L. Martins, N. Troullier, and J. H. Weaver, *Chem. Phys. Lett.* **180**, 457 (1991).
37. М. Я. Амусья, Л. В. Чернышева, *Автоматизированная система исследования атомов*, Наука, Ленинград (1983).
38. M. J. Stott and E. Zaremba, *Phys. Rev. A* **21**, 12 (1980).
39. A. Zangwill and P. Soven, *Phys. Rev. A* **21**, 1561 (1980).
40. М. Я. Амусья, Н. А. Черепков, Л. В. Чернышева, *ЖЭТФ* **60**, 160 (1971).
41. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Квантовая механика*, Наука, Москва (1989).
42. O. Elhamidi, J. Pommier, and R. Abouaf, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **30**, 4633 (1997).
43. D. A. Gorokhov, R. A. Suris, and V. V. Cheainov, *Phys. Lett. A* **223**, 116 (1996).