

## КРИТИЧЕСКИЕ ПОЛЯ ДЛЯ ИОНИЗАЦИИ МОЛЕКУЛЫ И ИОНА МОЛЕКУЛЫ ВОДОРОДА

*М. Б. Смирнов, В. П. Крайнов*

*Московский физико-технический институт  
141700, Долгопрудный, Московская обл., Россия*

Поступила в редакцию 13 марта 1997 г.

Рассчитаны критические поля для классической ионизации иона молекулы водорода и нейтральной молекулы водорода электрическим полем. В случае молекулярного иона рассмотрены различные межъядерные расстояния и получены правильные предельные переходы к известным случаям малых и больших межъядерных расстояний.

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Бете и Солпитер [1] впервые получили значения напряженности критического электрического поля для ионизации атомов в рамках классической механики

$$F = \frac{E_n^2}{4Z} \text{ а.е.} \quad (1)$$

Здесь  $F$  — напряженность электрического поля, при котором невозмущенная энергия  $E_n$  рассматриваемого атомного уровня равна вершине эффективного потенциального барьера,  $Z$  — заряд атомного (или ионного) остова. Всюду в статье мы используем атомную систему единиц  $e = \hbar = m_e = 1$ . В частности, для водородоподобного состояния с главным квантовым числом  $n$  из (1) можно получить хорошо известное выражение:

$$F = \frac{Z^3}{16n^4} \text{ а.е.} \quad (2)$$

Конечно, следует иметь в виду, что оценки (1) и (2) получены в рамках одномерной модели. Иными словами, предполагается, что электрон движется вдоль направления напряженности электрического поля. В трехмерном случае несколько изменяются лишь значения численных коэффициентов в соотношениях (1) и (2).

Если напряженность электрического поля превышает значения (1) или (2), то за весьма короткое атомное время происходит классическая надбарьерная ионизация атома. В квантовом случае вероятность ионизации оказывается несколько меньше из-за эффекта надбарьерного отражения. В случае слабого поля имеет место только квантовое туннелирование через эффективный потенциальный барьер, причем его вероятность в единицу времени экспоненциально мала по сравнению с вероятностью классической ионизации.

В действительности в формуле (1) нужно брать возмущенное значение энергии рассматриваемого уровня, т. е. с учетом его штарковского сдвига. Однако если взять, например, основное состояние атома водорода, то величина его штарковского сдвига даже для критического значения электрического поля составляет

$$-9F^2/4 = -9(1/16)^2/4 \approx -0.01 \text{ а.е.,}$$

что весьма мало по сравнению с невозмущенным значением энергии  $E = -0.50$  а.е.. Таким образом, штарковским сдвигом в (1) можно пренебречь. Это же справедливо и для основных состояний простейших молекул. Во всяком случае приближение одномерной задачи является гораздо более грубым. Исключение составляет молекулярный ион водорода, так как внешнее электрическое поле вызывает сильное смешивание основного четного и первого возбужденного нечетного уровней, что проявляется в большом штарковском сдвиге этих уровней друг относительно друга при больших межъядерных расстояниях.

Цель данной работы состоит в том, чтобы получить значения для напряженности критического электрического поля в случае простейших молекул и, прежде всего, для ионизации иона молекулы водорода и нейтральной молекулы водорода. Эта проблема актуальна в связи с недавними экспериментами по взаимодействию мощного низкочастотного лазерного излучения с простыми двухатомными молекулами и их молекулярными ионами [2, 3]. В то время как критические поля для атомов могут быть найдены аналитически, в случае молекул необходимы численные расчеты, так как значения этих полей зависят от расстояния между ядрами двухатомной молекулы или молекулярного иона. Кроме того, в случае молекулярного иона водорода штарковские сдвиги электронных уровней гораздо больше, чем в случае атомов, из-за больших индуцированных дипольных моментов. Как и для атомов, в молекулярном случае с целью упрощения задачи мы используем одномерное приближение. Таким образом, полученные результаты имеют полуколичественную точность. Результаты многочисленных экспериментальных и теоретических исследований иона молекулы водорода как простейшего молекулярного образования с помощью лазерного излучения систематизированы в недавнем обзоре [4].

Приведенные оценки (1) и (2) справедливы как для постоянного электрического поля, так и для низкочастотного поля лазерного излучения. В последнем случае должно удовлетворяться условие адиабатичности переменного возмущения:

$$\gamma = \omega \sqrt{2E_n} / F \ll 1.$$

В случае низколежащих состояний атомов или молекул и для полей, получаемых из оценок (1) или (2), указанное условие удовлетворяется с хорошей точностью для излучения  $\text{CO}_2$ -лазера.

## 2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ ПОДХОД ДЛЯ ИОНА МОЛЕКУЛЫ ВОДОРОДА

Обозначим через  $R$  расстояние между протонами в ионе молекулы водорода, а через  $z$  — координату электрона вдоль направления внешнего электрического (квазистационарного) поля с напряженностью  $F$ . Эффективный потенциал, действующий на этот электрон со стороны протонов и внешнего поля, имеет простой вид:

$$V(z) = -\frac{1}{|z - R/2|} - \frac{1}{|z + R/2|} - Fz. \quad (3)$$

Основное качественное отличие эффективного потенциала молекулы от эффективного потенциала атома состоит в том, что в то время как в атоме электрон преодолевает один барьер, в случае молекулы или молекулярного иона имеется два потенциальных барьера: один — слева, а другой — справа от начала координат (в соответствии с выражением (3)). Поэтому для классической ионизации электрон должен преодолеть более

высокий барьер, а в зависимости от энергии рассматриваемого возмущенного уровня, напряженности поля и межъядерного расстояния последний может быть как слева, так и справа от начала координат. Это несколько усложняет расчеты.

Общеизвестно (см., например, обзор [5] и монографию [6]), что взаимодействие молекулярного иона водорода с внешним постоянным или низкочастотным переменным электрическим полем можно рассматривать в приближении двух наиболее низких электронных термов: основного (четного) терма с энергией  $E_g(R)$  и первого возбужденного (нечетного) терма с энергией  $E_u(R)$ . Значения этих энергий как функции межъядерного расстояния  $R$  хорошо известны [7]. В целях удобства мы обращаем знаки этих энергий, считая их, таким образом, положительными.

Во внешнем электрическом поле четный и нечетный термы сильно смешиваются друг с другом из-за отличного от нуля дипольного момента, связывающего указанные состояния. Поэтому условия равенства энергии возмущенного терма высоте эффективного потенциального барьера имеют следующий вид:

$$V(z) = E_{g,u}(F, R), \quad \frac{dV}{dz} = 0. \quad (4)$$

Здесь возмущенные энергии  $E_{g,u}(F, R)$  вычисляются из уравнения [5]:

$$\det \begin{vmatrix} E_{g,u}(F, R) + E_g(R) & FR/2 \\ FR/2 & E_{g,u}(F, R) + E_u(R) \end{vmatrix} = 0. \quad (5)$$

При этом мы предполагаем, что дипольный матричный элемент между рассматриваемыми четным и нечетным состояниями равен  $R/2$ . Строго говоря, это справедливо только на достаточно больших расстояниях  $R$  между протонами. Однако, как следует из численных расчетов, такое приближение хорошо применимо и в области равновесного расстояния  $R = 2.0$  а.е. [8]. Таким образом, мы получим простые выражения для возмущенных энергий:

$$E_g(F, R) = -\frac{E_g(R) + E_u(R)}{2} - \sqrt{\left(\frac{E_g(R) - E_u(R)}{2}\right)^2 + \left(\frac{FR}{2}\right)^2}, \quad (6)$$

$$E_u(F, R) = -\frac{E_g(R) + E_u(R)}{2} + \sqrt{\left(\frac{E_g(R) - E_u(R)}{2}\right)^2 + \left(\frac{FR}{2}\right)^2}. \quad (7)$$

Начнем с основного терма. Подставляя (6) и (7) в (4) и исключая из двух уравнений (4) величину  $F$ , получаем уравнение для определения координаты  $z$ , при которой имеет место касание этим термом вершины эффективного потенциального барьера:

$$8z^3 = [E_g(R) + E_u(R)](z^2 - R^2/4)^2 + \sqrt{[E_g(R) - E_u(R)]^2(z^2 - R^2/4)^4 + 4R^2(z^2 + R^2/4)^2}. \quad (8)$$

Тогда критическая напряженность электрического поля определяется выражением:

$$F(R) = 2 \frac{z^2 + R^2/4}{(z^2 - R^2/4)^2}. \quad (9)$$

Следует заметить, что здесь  $z > R/2$ , так что величина возмущенной энергии  $E_g(F, R)$  равна вершине правого потенциального барьера.

В пределе  $R \rightarrow 0$  получим  $E_g \rightarrow 2$  а.е.,  $z = 2$  а.е. и  $F = 0.5$  а.е., что находится в согласии с (2) при  $Z = 2$ ,  $n = 1$  (основное состояние иона  $\text{He}^+$ ). В противоположном пределе  $R \rightarrow \infty$  имеем  $E_g = E_u = 0.5$  а.е. и  $z = R/2 + 4 + 8/R + \dots$  а.е., так что  $F = 1/16$  а.е., что согласуется с (2) при  $Z = n = 1$  (основное состояние атома водорода).

Теперь обратимся к расчету напряженности критического электрического поля для первого возбужденного (нечетного) состояния иона молекулы водорода. Он более сложен, чем для основного (четного) состояния. Если расстояние  $R$  между ядрами не слишком велико, то значения критического поля  $F(R)$  определяются из условия, что энергия возмущенного нечетного состояния равна вершине правого потенциального барьера, так как этот барьер выше левого потенциального барьера. Соответствующая координата  $z$  находится численно из уравнения, получаемого аналогично уравнению (8) (меняется лишь знак перед корнем):

$$8z^3 = [E_g(R) + E_u(R)] (z^2 - R^2/4)^2 - \sqrt{[E_g(R) - E_u(R)]^2 (z^2 - R^2/4)^4 + 4R^2(z^2 + R^2/4)^2}. \quad (10)$$

Значение критической напряженности электрического поля  $F$  также определяется из уравнения (9), как и для четного состояния, путем аналогичных выкладок. В частности, в пределе  $R \rightarrow 0$  получим  $E_u \rightarrow 0.5$  а.е., так что  $z = 8$  а.е. и  $F = 1/32$  а.е.. Это согласуется с (2) при  $Z = 2$ ,  $n = 2$  (для  $2p$  состояния атома гелия).

При больших значениях межъядерного расстояния  $R$  критическая напряженность находится из условия, что возмущенная энергия нечетного состояния равна вершине левого потенциального барьера, который становится выше правого. В этом случае мы имеем  $-R/2 < z < 0$ . (Из численных расчетов следует, что левый и правый барьеры имеют одинаковую высоту при  $R = 7.5$  а.е.) В этом случае эффективный потенциальный барьер имеет вид

$$V(z) = \frac{1}{z - R/2} - \frac{1}{z + R/2} - Fz. \quad (11)$$

Тогда условия

$$V(z) = E_u(F, R), \quad \frac{dV}{dz} = 0 \quad (12)$$

определяют уравнение для координаты  $z < 0$ , при которой энергия возмущенного нечетного состояния равна вершине левого потенциального барьера:

$$2R(3z^2 - R^2/4) = - [E_g(R) + E_u(R)] (z^2 - R^2/4)^2 + \sqrt{[E_g(R) - E_u(R)]^2 (z^2 - R^2/4)^4 + 4R^4 z^2}. \quad (13)$$

Критическая напряженность поля в этом случае определяется выражением

$$F = - \frac{2zR}{(z^2 - R^2/4)^2}. \quad (14)$$

В пределе  $R \rightarrow \infty$  мы имеем  $E_g = E_u = 0.5$  а.е., и из (13), (14) следует, что  $z = -R/2 + 4$  а.е., а также, что  $F = 1/16$  а.е., как и должно быть для основного состояния атома водорода согласно (2).

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ ДЛЯ ИОНА  $\text{H}_2^+$ 

В таблице представлены результаты вычисления критической напряженности поля  $F$  для четного и нечетного состояний молекулярного иона водорода в зависимости от межъядерного расстояния  $R$ . Даны также значения координаты  $z$ , при которой энергия соответствующего терма касается вершины эффективного потенциального барьера. Наконец, даны невозмущенные значения энергий четного и нечетного электронных термов, использованные в вычислениях.

Таблица

Критические напряженности электрического поля  $F_g, F_u$  и соответствующие координаты  $z_g, z_u$  как функции расстояния между протонами  $R$  для молекулярного иона водорода (все величины приведены в атомной системе единиц)

$R$	$E_g(R)$	$E_u(R)$	$z_g$	$z_u$	$F_g$	$F_u$
0	2.000	0.500	2.00	8.00	0.500	0.0312
0.5	1.735	0.521	2.35	7.70	0.375	0.0338
1.0	1.445	0.583	2.90	6.94	0.260	0.0422
1.5	1.249	0.625	3.44	6.59	0.195	0.0479
2.0	1.102	0.667	3.96	6.37	0.155	0.0531
2.5	0.994	0.687	4.44	6.42	0.129	0.0544
3.0	0.904	0.693	4.89	6.66	0.111	0.0526
3.5	0.847	0.693	5.24	6.94	0.102	0.0504
4.0	0.796	0.692	5.59	7.33	0.095	0.0467
4.5	0.756	0.684	5.91	7.74	0.090	0.0432
5.0	0.724	0.675	6.22	8.16	0.085	0.0400
5.5	0.699	0.667	6.51	8.58	0.082	0.0372
6.0	0.678	0.656	6.80	9.00	0.080	0.0347
6.5	0.661	0.647	7.07	9.40	0.078	0.0326
7.0	0.648	0.647	7.35	9.80	0.076	0.0308
7.5	0.636	0.630	7.63	10.2	0.074	0.0290
8.0	0.627	0.623	7.90	-0.52	0.073	0.0336
8.5	0.618	0.616	8.16	-0.69	0.072	0.0379
9.0	0.612	0.610	8.42	-0.87	0.071	0.0412
9.5	0.605	0.605	8.68	-1.06	0.070	0.0438
100	0.510	0.510	54.0	-46.0	0.0625	0.0625

Из этой таблицы видно, что критическое поле для нечетного состояния существенно меньше, чем для четного состояния, как и следовало ожидать (кроме, конечно, случая очень больших межъядерных расстояний, где они совпадают). Обратим внимание на изменение знака координаты касания  $z$  для нечетного состояния в том месте, где происходит смена правого барьера на левый (при  $R = 7.5$  а.е.).

Из таблицы видно, что критическая напряженность  $F_u$  для основного (четного) состояния молекулярного иона водорода монотонно убывает от значения 0.5 а.е. при  $R = 0$ , соответствующего  $1s$ -состоянию иона  $\text{He}^+$ , до значения  $1/16 = 0.0625$  а.е. при  $R \rightarrow \infty$ , соответствующего  $1s$ -состоянию атома водорода (как и должно быть). Более сложным оказывается поведение критической напряженности поля для нечетного терма в зависимости от межъядерного расстояния  $R$ : при малых значениях  $R$  эта величина

растет от значения  $1/32 = 0.0312$  а.е. при  $R = 0$ , что соответствует  $2p$ -состоянию иона  $\text{He}^+$ , до локального максимума при  $R = 2.5$  а.е. Затем  $F_u$  начинает убывать до локального минимума при  $R = 7.5$  а.е., после чего она снова возрастает до конечного значения  $1/16 = 0.0625$  а.е. при  $R \rightarrow \infty$ , что соответствует  $1s$ -состоянию атома водорода.

Минимальное значение  $F_u$  при  $R = 7.5$  а.е. (оно соответствует интенсивности излучения  $I = 5 \cdot 10^{13}$  Вт/см<sup>2</sup>) может объяснить максимальную вероятность ионизации электрона при таком межъядерном расстоянии; действительно, электрон не может ионизоваться из основного состояния вследствие наличия потенциального барьера; он переходит неадиабатически из основного электронного состояния в возбужденное вследствие эффекта Ландау–Зинера [9, 10], а затем ионизируется из возбужденного состояния. Отметим, что данные, приведенные в таблице, согласуются с расчетами работы [11] для вероятности ионизации (см. рис. 1 в [11]).

#### 4. КРИТИЧЕСКОЕ ПОЛЕ ДЛЯ НЕЙТРАЛЬНОЙ МОЛЕКУЛЫ ВОДОРОДА

Расчеты критического поля для нейтральной молекулы водорода существенно отличаются от расчетов для иона молекулы водорода. В нейтральной молекуле, в отличие от иона, внешнее электрическое поле не смешивает основное состояние с каким-либо возбужденным электронным состоянием молекулы, так как дипольный матричный элемент не возрастает с увеличением межъядерного расстояния. Таким образом, можно пренебречь штарковским сдвигом энергии основного состояния нейтральной молекулы водорода. Это подтверждается и результатами расчетов работы [12]. Кроме того, ионизация низкочастотным лазерным полем имеет место при равновесном межъядерном расстоянии  $R_e = 1.458$  а.е., так как диссоциации нейтральной молекулы водорода практически не происходит. Это хорошо подтверждается и экспериментальными данными [2, 3]. Следовательно, нет необходимости рассматривать другие значения межъядерного расстояния.

Вариационная трехмерная волновая функция основного состояния молекулы водорода хорошо известна [6]:

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \exp[-\alpha(r_a(I) + r_b(2))] + \exp[-\alpha(r_a(2) + r_b(I))] \quad (15)$$

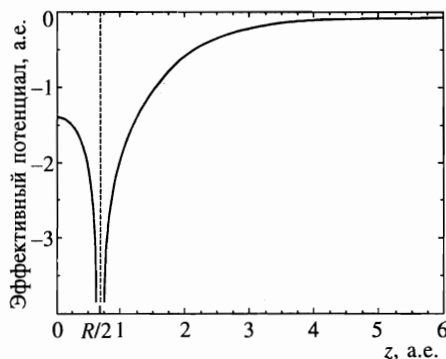
(ее нормировка не требуется в данной задаче). Здесь обозначено  $\alpha = 1.166$  а.е.,  $r_{a,b}(I, 2)$  — расстояния между электронами  $I, 2$  и протонами  $a, b$ :

$$\begin{aligned} r_a(I) &= \sqrt{\rho_1^2 + (z_1 + R/2)^2}, & r_b(I) &= \sqrt{\rho_1^2 + (z_1 - R/2)^2}, \\ r_a(2) &= \sqrt{\rho_2^2 + (z_2 + R/2)^2}, & r_b(2) &= \sqrt{\rho_2^2 + (z_2 - R/2)^2}. \end{aligned} \quad (16)$$

Электронные координаты  $\mathbf{r}_1 = (\rho_1, z_1)$ ,  $\mathbf{r}_2 = (\rho_2, z_2)$  записаны в цилиндрической системе координат с осью вдоль направления внешнего электрического поля.

Определим далее одночастичный потенциал одного из электронов (например, первого) в поле второго электрона, используя приближение Хартри–Фока:

$$V_e(\mathbf{r}_1) = \frac{\int \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} |\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)|^2 d\mathbf{r}_2}{\int |\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)|^2 d\mathbf{r}_2}. \quad (17)$$



Тогда эффективный потенциал, действующий на первый электрон в процессе его ионизации, имеет следующий вид (мы снова предполагаем, что этот электрон вылетает вдоль направления действия внешнего электрического поля, т. е., используем одномерное приближение):

$$V(z) = -\frac{1}{|z - R/2|} - \frac{1}{|z + R/2|} + V_e(\rho = 0, z) - Fz. \quad (18)$$

Эффективный одночастичный потенциал, соответствующий выражению (18) при  $F = 0$ , представлен на рисунке (он симметричен относительно начала координат).

Критическая напряженность поля  $F$  и соответствующая координата  $z$  определяются аналогично случаю иона молекулы водорода из численного решения следующих двух уравнений:

$$\frac{dV}{dz} = 0, \quad V(z) = \frac{1}{2}E, \quad (19)$$

где  $E = -1.139$  а.е. — энергия основного состояния молекулы водорода. Здесь мы также предполагаем, что оба электрона тождественны, т. е. каждый из них имеет среднюю энергию, равную половине полной.

Простое вычисление согласно (18), (19) дает следующий результат:

$$F = 0.0694 \text{ а.е.}, \quad z = 4.43 \text{ а.е.} \quad (20)$$

Мы видим, что критическая напряженность поля близка к значению  $1/16$  а.е. для основного состояния атома водорода. Это объясняется экранировкой кулоновского поля двух протонов полем второго электрона.

Таким образом, мы вычислили критические электрические поля для классической ионизации простейших молекул: иона молекулы водорода и нейтральной молекулы водорода. Они дополняют соответствующие результаты для атомов [13]. Полученные результаты могут быть использованы при анализе процесса одновременной диссоциации и ионизации иона молекулы водорода при воздействии мощного низкочастотного лазерного излучения (прежде всего, излучения  $\text{CO}_2$ -лазера с максимальными амплитудами напряженности поля  $10^8$  В/см и выше, см. [14, 15]).

Авторы благодарят С. П. Гореславского, Н. Б. Делоне, А. М. Попова и М. В. Федорова за обсуждение результатов работы и ценные замечания.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 95-02-03657 и 96-02-18299).

## Литература

1. Г. Бете, Э. Солпитер, *Квантовая механика атомов с одним и двумя электронами*, Физматгиз, Москва (1960).
2. F. A. Ilkov, T. D. G. Walsh, S. Turgeon, and S. L. Chin, *Phys. Rev. A* **51**, R2695 (1995).
3. F. A. Ilkov, T. D. G. Walsh, S. Turgeon, and S. L. Chin, *Chem. Phys. Lett.* **247**, 1 (1995).
4. A. Giusti-Suzor, F. H. Mies, L. F. DiMauro, E. Charron, and B. Yang, *J. Phys. B: Atom. Mol. Opt. Phys.* **28**, 309 (1995).
5. P. Dietrich and P. B. Corkum, *J. Chem. Phys.* **97**, 3187 (1992).
6. Дж. Слэтер, *Электронная структура молекул*, Мир, Москва (1965).
7. D. R. Bates, K. Ledsham, and A. L. Stewart, *Phil. Roy. Soc. A* **246**, 215 (1953).
8. М. Е. Сухарев, И. П. Крайнов, *ЖЭТФ* **110**, 832 (1996).
9. T. Seideman, M. Yu. Ivanov, and P. B. Corkum, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 2819 (1995).
10. P. Dietrich, M. Yu. Ivanov, F. A. Ilkov, and P. B. Corkum, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 4150 (1996).
11. J. H. Posthumus, M. R. Thompson, L. J. Frasinski, and K. Codling, *ibid.*, p. 298.
12. H. Yu, T. Zuo, and A. D. Bandrauk, *Phys. Rev. A* **54**, 3290 (1996).
13. N. B. Delone, V. P. Krainov, *Multiphoton Processes in Atoms*, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg (1994).
14. M. Ivanov, T. Seideman, and P. Corkum, *Phys. Rev. A* **54**, 1541 (1996).
15. Z. Mulyukov, M. Pont, and R. Shakeshaft, *Phys. Rev. A* **54**, 4299 (1996).