

ДИССОЦИАЦИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ИОНОВ ВОДОРОДА В ЛАЗЕРНОМ ИМПУЛЬСЕ ИК-ДИАПАЗОНА ЧАСТОТ

Е. А. Волкова, А. М. Попов, О. В. Тихонова

*Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д. В. Скобельцина
Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова
119899, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 22 мая 1997 г.

Методом численного моделирования исследуется динамика процесса диссоциации простейших молекулярных систем (ионов H_2^+ , D_2^+ , HD^+) в интенсивном лазерном ИК-поле. Развита приближение n термов для описания динамики молекулярной системы в сильном электромагнитном поле. Проведено сравнение расчетов в рамках приближения n термов с данными, полученными в результате точного численного решения двухчастичной задачи. Обсуждаются зависимости вероятности диссоциации от интенсивности и частоты излучения для различных изотопов молекулярного иона водорода. Предложена квазистатическая модель диссоциации молекул в ИК-поле и установлены пределы ее применимости.

1. ВВЕДЕНИЕ

Исследование динамики простейших молекулярных систем в интенсивных световых полях представляет в настоящее время большой интерес [1–3]. Относительная сложность молекулярных систем по сравнению с атомарными приводит к большому разнообразию явлений, наблюдаемых при воздействии на них лазерных полей, вследствие различного масштаба собственных частот колебаний электронной и ядерной подсистем молекулы.

Теоретическое описание молекулярных систем обычно проводится в рамках адиабатического приближения Борна–Оппенгеймера, позволяющего разделить электронную и ядерную подсистемы молекулы. Однако возможность использования этого приближения для описания динамики молекулярных систем в лазерных полях высокой интенсивности в настоящее время недостаточно изучена. Поэтому численное решение модельной задачи о воздействии ультракороткого лазерного импульса на простейшую молекулярную систему — молекулярный ион водорода H_2^+ — за рамками адиабатического приближения представляет несомненный интерес [4–6]. Однако такие расчеты требуют слишком больших затрат машинного времени на современных ЭВМ и не могут быть использованы в настоящее время для проведения систематических расчетов поведения даже простейших молекул в лазерных полях высокой интенсивности. Поэтому построение приближенных моделей, позволяющих адекватно описывать воздействие сильного электромагнитного поля на молекулы, является актуальной задачей.

В данной работе методом численного моделирования исследуется процесс диссоциации различных молекулярных ионов водорода (H_2^+ , D_2^+ , HD^+) в сильном лазерном ИК-поле. Проведено исследование применимости адиабатического приближения для описания простейших молекулярных систем. В рамках приближения n термов иссле-

дованы зависимости вероятности диссоциации ионов H_2^+ , D_2^+ и HD^+ от интенсивности и частоты излучения и обсуждаются особенности данного процесса. Предложена квазистатическая модель диссоциации молекулярных систем в ИК-поле, позволяющая объяснить зависимость вероятности диссоциации от интенсивности излучения, и установлены пределы ее применимости.

2. МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ИОН ВОДОРОДА. ОДНОМЕРНАЯ МОДЕЛЬ

В данной работе мы ограничились одномерной моделью молекулярной системы, в которой электрон движется лишь в направлении оси молекулы, а ядра могут совершать только колебательное движение.

В системе отсчета, связанной с центром масс, гамильтониан молекулы H_0 имеет вид

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + V_e(x, R) + \frac{e^2}{R}, \quad (1)$$

где x — координата электрона, R — межъядерное расстояние, $\mu = \xi M$ — приведенная масса молекулы, M — масса протона, ξ — множитель, принимающий значения $1/2$, $2/3$ и 1 для молекул H_2^+ , HD^+ , D_2^+ соответственно. Аналогично [6], выражение для потенциальной энергии электрона $V_e(x, R)$ выбиралось нами в виде

$$V_e(x, R) = -\frac{e^2}{\sqrt{(R/2 - x)^2 + \alpha^2}} - \frac{e^2}{\sqrt{(R/2 + x)^2 + \alpha^2}}, \quad (2)$$

где $\alpha = 0.943a_0$, a_0 — боровский радиус.

Использование адиабатического приближения, основанного на малости параметра m/M , позволяет построить полный набор функций стационарных состояний гамильтониана H_0 в виде [7]

$$\Phi_{nv}(x, R) = \phi_{nv}(R)\varphi_n(x, R), \quad (3)$$

где $\varphi_n(x, R)$ ($n = 1, 2, 3, \dots$) — электронная волновая функция, являющаяся решением задачи на собственные значения электронного гамильтониана

$$H_e \varphi_n(x, R) = E_e^{(n)}(R)\varphi_n(x, R), \quad (4)$$

$$H_e = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V_e(x, R),$$

а $\phi_{nv}(R)$ — ядерная волновая функция, принадлежащая n -му электронному терму и являющаяся решением уравнения

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + V_{eff}^{(n)}(R) \right] \phi_{nv}(R) = E_{nv} \phi_{nv}(R). \quad (5)$$

Здесь

$$V_{eff}^{(n)}(R) = \frac{e^2}{R} + E_e^{(n)}(R) \quad (6)$$

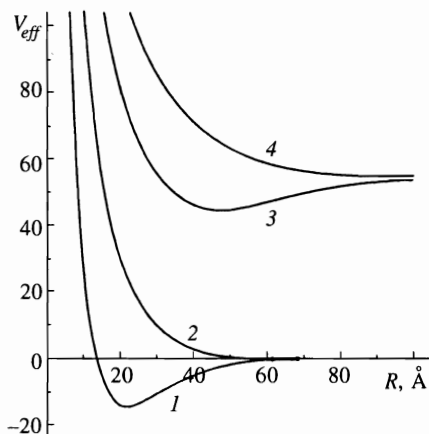


Рис. 1. Эффективные потенциальные энергии взаимодействия ядер в модельном молекулярном ионе водорода для электронных состояний $i = 1, 2, 3, 4$

— эффективная потенциальная энергия взаимодействия ядер, учитывающая электронную энергию системы, $v = 0, 1, 2, \dots$ — колебательное квантовое число.

На рис. 1 приведено несколько зависимостей $V_{eff}^{(n)}(R)$ для низколежащих по энергии термов, полученных с помощью (4) и (6), а в табл. 1 — значения уровней энергии E_{nv} для трех исследуемых молекулярных систем (H_2^+ , D_2^+ , HD^+) для основного электронного терма ($n = 1$). Полное количество колебательных состояний дискретного спектра для этого терма составляет 19, 22 и 25 в случае H_2^+ , D_2^+ и HD^+ соответственно.

Таблица 1

Уровни энергии E_{1v} (эВ) модельных H_2^+ , HD^+ и D_2^+ , принадлежащие основному электронному терму молекулы

V	H_2^+	HD^+	D_2^+
0	-1.355	-1.363	-1.373
1	-1.236	-1.259	-1.288
2	-1.120	-1.158	-1.204
3	-1.009	-1.060	-1.123

3. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С ПОЛЕМ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОЙ ВОЛНЫ

В дипольном приближении взаимодействие молекулярной системы с полем электромагнитной волны описывается гамильтонианом

$$H = H_0 - D\epsilon(t) \cos \omega t, \tag{7}$$

где D — оператор дипольного момента, $\epsilon(t)$ — амплитуда электрического поля волны, медленно меняющаяся во времени, ω — частота.

В общем случае в молекулярной системе величина D записывается в виде

$$D = d_e + d_N, \tag{8}$$

где d_e и d_N — дипольные моменты электронной и ядерной подсистем соответственно.

В системе отсчета, связанной с центром масс, для гомоядерных молекул (H_2^+ , D_2^+) дипольный момент ядерной подсистемы тождественно равен нулю; электрическое поле воздействует только на электронную подсистему молекулы:

$$D = d_e = -ex, \quad d_N = 0. \quad (9)$$

Поэтому переходы между различными колебательными состояниями в пределах одного электронного терма запрещены, а заселение колебательных состояний возможно только в результате каскадных переходов через другие электронные состояния. В гетероядерной молекуле HD^+ центр положительного заряда смещен относительно центра масс, это приводит к возникновению ядерного дипольного момента и возможности воздействовать непосредственно на ядерную подсистему молекулы. Учитывая малость параметра $m/M \ll 1$, легко показать, что для системы HD^+ величина дипольного момента ядерной подсистемы определяется выражением

$$d_N = eR/3. \quad (10)$$

В расчетах полагалось, что амплитуда электрического поля волны изменяется по закону

$$\varepsilon(t) = \begin{cases} \varepsilon_0 \frac{t}{\tau_f}, & t < \tau_f, \\ \varepsilon_0, & \tau_f \leq t < \tau + \tau_f, \\ \varepsilon_0 \left(1 - \frac{t - (\tau + \tau_f)}{\tau_f}\right), & \tau + \tau_f \leq t < \tau + 2\tau_f, \end{cases} \quad (11)$$

где τ_f — длительность переднего и заднего фронтов импульса, τ — длительность «полки».

Энергия кванта электромагнитного излучения выбиралась в пределах $\hbar\omega = 0.12$ – 0.96 эВ, причем так, чтобы длительности τ_f и τ были кратны периоду поля $T = 2\pi/\omega$. В частности, для величины $\hbar\omega = 0.12$ эВ, что соответствует энергии кванта CO_2 -лазера, полагалось $\tau_f = 2T$, $\tau = 5T$.

4. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

4.1. Приближение n термов. Сопоставление с результатами точных расчетов

В нашей модели динамика молекулярной системы в поле электромагнитной волны описывается двухчастичной волновой функцией $\Psi(x, R, t)$, которая может быть найдена из решения нестационарного уравнения Шредингера

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(x, R, t)}{\partial t} = [H_0 - D\varepsilon(t) \cos \omega t] \Psi(x, R, t). \quad (12)$$

В [6] было показано, что волновые функции стационарных состояний системы с высокой степенью точности аппроксимируются волновыми функциями, полученными в адиабатическом приближении. Поэтому начальное условие к (12) выбиралось в виде

$$\Psi(x, R, t = 0) = \phi_{1v}(R)\varphi_1(x, R), \quad (13)$$

что соответствует основному электронному состоянию молекулы и колебательному состоянию с номером v . Как правило, полагалось $v = 0$.

В [8] было получено численное решение уравнения (12) с начальным условием (13) в отсутствие приближения Борна–Оппенгеймера для лазерных импульсов видимого и ИК-диапазонов частот. Было показано, что для излучения видимого диапазона частот наблюдается конкуренция процессов диссоциации и ионизации, в то время как для ИК-излучения существует диапазон лазерных интенсивностей, когда вероятность ионизации молекулярной системы пренебрежимо мала по сравнению с вероятностью ее диссоциации.

Однако точное решение задачи требует очень больших затрат машинного времени, поэтому представляет интерес создание различных приближенных моделей. Одной из них является модель n термов.

Разложим полную волновую функцию молекулы $\Psi(x, R, t)$ по системе электронных термов $\{\varphi_i(x, R)\}$:

$$\Psi(x, R, t) = \sum_i \alpha_i(R, t) \varphi_i(x, R). \quad (14)$$

Тогда в рамках адиабатического приближения для коэффициентов разложения $\alpha_i(R, t)$ нетрудно получить следующую систему уравнений [7]:

$$i\hbar \frac{\partial \alpha_i}{\partial t} = \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + V_{eff}^{(i)}(R) - d_N \varepsilon(t) \cos \omega t \right] \alpha_i + \sum_{j \neq i} \alpha_j W_{ij}, \quad (15)$$

где $W_{ij} = -d_{ij}(R)\varepsilon(t) \cos \omega t$, d_{ij} — матричный элемент электронного дипольного момента системы, зависящий от ядерной координаты как от параметра, $V_{eff}^{(i)}$ — эффективная потенциальная энергия взаимодействия ядер для i -го электронного состояния молекулы, определяемая выражением (6), а d_N — ядерная часть дипольного момента системы, отличная от нуля только для HD^+ .

Набор функций $\{\alpha_i(R, t)\}$ представляет собой совокупность ядерных волновых функций нестационарных состояний для различных электронных термов молекулы, а последнее слагаемое в (15) описывает переходы между различными электронными состояниями молекулы (переходы с одного терма на другой) под действием поля электромагнитной волны. Если в (14) под суммированием понимать в том числе интегрирование по состояниям электронного континуума, то система (15) тождественна исходному уравнению (12) с точностью до применимости адиабатического приближения. Возможность «обрезать» систему (15) и ограничиться небольшим количеством электронных термов в разложении (14) позволяет существенно упростить задачу. В [8] при изучении процессов ионизации и диссоциации молекул H_2^+ и D_2^+ было показано, что в области интенсивностей $\sim 10^{13}$ Вт/см² в ИК-диапазоне частот вероятность ионизации мала по сравнению с вероятностью диссоциации молекулы, поэтому в (14), (15) можно не учитывать переходы в электронный континуум.

Начальные условия к системе (15), эквивалентные условию (13), записываются в виде

$$\begin{cases} \alpha_i(R, t = 0) = \phi_{1v}(R), \\ \alpha_i(R, t = 0) = 0, \quad i = 2, 3, 4, \dots \end{cases} \quad (16)$$

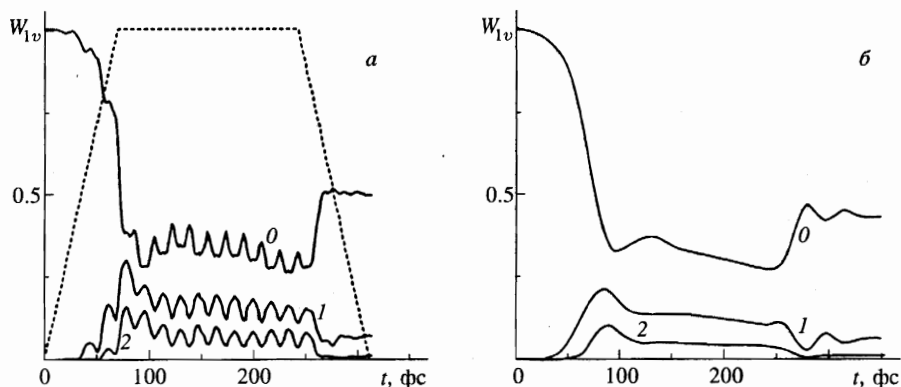


Рис. 2. Зависимость заселения различных колебательных состояний молекулы ($v = 0, 1, 2$), принадлежащих низшему электронному терму, от времени в течение лазерного импульса для $P = 2 \cdot 10^{13}$ Вт/см², $\hbar\omega = 0.12$ эВ, $\tau_f = 2T$, $\tau = 5T$: *a* — приближение четырех термов, *b* — точный расчет (результаты точного расчета усреднены по высокочастотным осцилляциям). Штриховая кривая — огибающая лазерного импульса

При этом в отсутствие процесса ионизации выполнено условие нормировки

$$\sum_i W_i = 1,$$

где

$$W_i = \int |\alpha_i(R, t)|^2 dR \quad (17)$$

— вероятность обнаружить молекулу на i -ом электронном терме.

Для определения количества членов разложения, которые необходимо удерживать в (14), нами были проведены расчеты динамики молекулы H_2^+ в поле CO_2 -лазера ($\hbar\omega = 0.12$ эВ) в диапазоне интенсивностей $P = 4 \cdot 10^{12} - 2 \cdot 10^{13}$ Вт/см² в рамках приближения n термов ($n = 2, 3, \dots$) и в рамках точной модели по методике, описанной в [6, 8]. Сравнение результатов расчета в рамках точной двухчастичной модели и в рамках приближения n термов для $P = 2 \cdot 10^{13}$ Вт/см² показало, что в (14) необходимо учесть не менее четырех термов. Только в этом случае наблюдается хорошее согласие полученных данных. Важно заметить при этом, что хотя заселение возбужденных термов молекулы с $n = 3, 4$ мало в течение всего импульса генерации, их учет оказывается важным для правильного определения населенностей состояний $n = 1, 2$. На рис. 2*a* приведены результаты расчетов временной динамики заселения нижних колебательных состояний основного электронного терма. Эти вероятности W_{1v} рассчитывались разложением функции $\alpha_1(R, t)$ по системе собственных функций $\phi_{1v}(R)$, $v = 0, 1, 2, \dots$:

$$W_{1v}(t) = \left| \int \alpha_1^*(R, t) \phi_{1v}(R) dR \right|^2, \quad (18)$$

они также демонстрируют хорошее совпадение с аналогичными данными точных расчетов.

В табл. 2 приведены значения W_{1v} , полученные в точном расчете и в приближении n термов с различными n ($n = 2, 3, 4$) для $P = 2 \cdot 10^{13}$ Вт/см² и $\hbar\omega = 0.12$ эВ, соответствующие моменту окончания лазерного импульса. Эти данные также иллюстрируют недостаточность приближения двух (трех) термов для расчета заселенностей колебательных состояний молекулы. Как видно, учет в расчетах третьего и четвертого электронных термов приводит к увеличению вероятности диссоциации молекулы к концу лазерного воздействия.

Таблица 2

Вероятности заселения колебательных состояний молекулы H_2^+ к концу лазерного воздействия, рассчитанные в рамках приближения n термов и точной двухчастичной модели, для $P = 2 \cdot 10^{13}$ Вт/см²

V	$n = 2$	$n = 3$	$n = 4$	Точный расчет
0	0.869	0.641	0.488	0.430
1	4.64(-2)	6.25(-2)	7.43(-2)	7.17(-2)
2	1.85(-3)	2.19(-3)	1.34(-3)	1.41(-3)
3	3.07(-3)	7.34(-3)	7.81(-3)	6.90(-3)
$\sum_v W_{1v}$	0.924	0.761	0.595	0.537

Таким образом, в рассматриваемом приближении решение точного двухчастичного уравнения Шредингера на двумерной сетке может быть заменено решением системы n одномерных уравнений, что при небольших n значительно облегчает задачу. Число термов, которые должны быть учтены, естественно определяется параметрами лазерного излучения. Необходимо, однако, отметить, что в исследовавшемся диапазоне параметров приближение двух термов приводит к согласию с результатами точных расчетов при таких значениях интенсивности ($P < 7 \cdot 10^{12}$ Вт/см²), когда вероятность диссоциации молекулы и ее колебательное возбуждение невелики.

Отметим также, что в рамках приближения n термов рассмотрение процесса ионизации представляет собой отдельную проблему, которая в данной работе рассматриваться не будет. Существенно при этом, что в ИК-диапазоне частот существует область интенсивностей излучения, когда ионизацией можно пренебречь.

4.2. Зависимость вероятности диссоциации от интенсивности и частоты излучения

Всюду в дальнейшем расчеты динамики молекулярных систем проводились в рамках приближения четырех термов. Величина вероятности диссоциации рассчитывалась как

$$W_D = 1 - \sum_v W_{1v},$$

где сумма берется по всем колебательным состояниям основного электронного терма. При этом мы учитываем результаты точных расчетов, показавшие, что вероятности W_{3v} возбуждения состояний дискретного спектра возбужденного связанного терма пренебрежимо малы. Это связано с принципом Франка-Кондона и большим различием равновесных межъядерных расстояний для этих термов (см. также [8]).

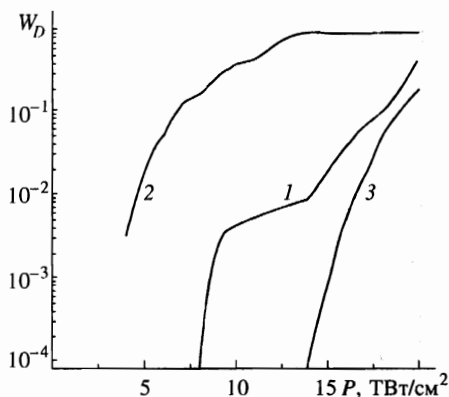


Рис. 3. Зависимость вероятности диссоциации молекулярных систем H_2^+ (1), HD^+ (2), D_2^+ (3) от интенсивности излучения для $\hbar\omega = 0.12$ эВ

Зависимости $W_D(P)$ для трех систем H_2^+ , D_2^+ и HD^+ представлены на рис. 3 для энергии кванта $\hbar\omega = 0.12$ эВ. Как видно, увеличение массы ядер приводит к меньшей вероятности диссоциации D_2^+ по сравнению с H_2^+ . Это связано с меньшей скоростью движения ядерного волнового пакета при нахождении молекулы на разлетном терме. С другой стороны, прямое воздействие на ядерную подсистему в случае HD^+ приводит к резкому увеличению вероятности диссоциации системы по сравнению с гомоядерными молекулами H_2^+ и D_2^+ . Это воздействие особенно велико, так как энергия кванта CO_2 -лазера $\hbar\omega = 0.12$ эВ лежит вблизи собственной частоты колебаний молекулы $\hbar\Omega = E_2 - E_1 \approx 0.104$ эВ. Однако наличие существенного ангармонизма в молекуле (см. табл. 1) должно приводить к потере резонансных свойств в системе с увеличением степени колебательного возбуждения. Важность воздействия электрического поля не только на ядерную, но и на электронную подсистему молекулы HD^+ была продемонстрирована путем приравнивания нулю электронного дипольного момента системы. Фактически это соответствует рассмотрению динамики HD^+ в рамках приближения одного терма. Оказалось, что при интенсивности излучения $P = 2 \cdot 10^{13}$ Вт/см² вероятность диссоциации составляет 0.059 и даже меньше вероятности диссоциации D_2^+ . Поэтому можно утверждать, что большая скорость диссоциации гетероядерной молекулы HD^+ по сравнению с H_2^+ и D_2^+ представляет собой результат комбинированного воздействия светового поля на электронную и ядерную подсистемы молекулы.

Отметим также характерную ступеньку на зависимости $W_D(P)$, обнаруженную для системы H_2^+ . Причина ее происхождения будет обсуждаться в следующем разделе в рамках квазистатической модели диссоциации.

Перейдем теперь к обсуждению зависимости вероятности диссоциации от частоты лазерного излучения. Эта зависимость была исследована нами в диапазоне $\hbar\omega = 0.12$ – 0.96 эВ при неизменной форме и длительности лазерного импульса, так что на фронтах и плато импульса генерации укладывалось целое число оптических циклов лазерного излучения. Соответствующие результаты расчетов при $P = 1.4 \cdot 10^{13}$ Вт/см² для H_2^+ и HD^+ представлены на рис. 4. Как для HD^+ , так и для H_2^+ в области энергий квантов $\hbar\omega \geq 0.5$ эВ наблюдается быстрый рост вероятности диссоциации, что может быть вызвано понижением порядка многофотонности перехода между основным и первым возбужденным электронным состоянием молекулы. Для молекулы HD^+ в области энергий квантов $\hbar\omega \leq 0.2$ эВ наблюдается резкое увеличение величины W_D . Оно связано с

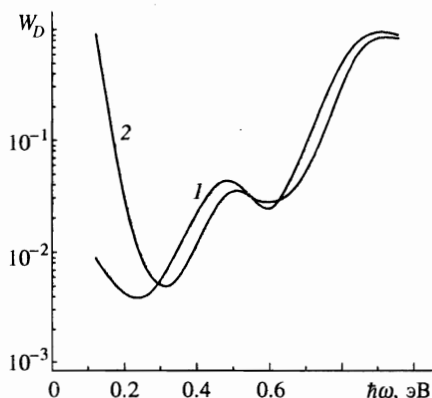


Рис. 4. Зависимость вероятности диссоциации молекул H_2^+ (1), HD^+ (2) от энергии кванта электромагнитного поля при $P = 1.4 \cdot 10^{13}$ Вт/см²

приближением частоты лазерного поля к частоте собственных колебаний ядерной подсистемы. В случае H_2^+ также наблюдается некоторый рост W_D в данном диапазоне частот. При этом наблюдается значительное заселение колебательных состояний основного электронного терма молекулы (см. рис. 2). Поскольку для гомоядерных систем H_2^+ и D_2^+ электромагнитные переходы в пределах одного терма в дипольном приближении запрещены, заселение этих состояний должно быть связано с многофотонными переходами через возбужденные термы. Однако для $\hbar\omega = 0.12$ эВ число фотонов, связывающих два нижних терма молекулы для равновесного межъядерного состояния, оказывается порядка тридцати. Такой высокий порядок многофотонности процессов возбуждения и диссоциации требует введения альтернативного описания переходов между электронными термами молекулы в низкочастотном поле.

Две области интенсивной диссоциации молекул HD^+ в УФ- и ИК-диапазонах частот были получены также в расчетах [9].

4.3. Квазистатическая модель диссоциации молекул в ИК-поле

В данном пункте будет рассмотрена квазистатическая модель диссоциации молекул в ИК-поле излучения, позволяющая существенно упростить проведение расчетов динамики молекулярной системы в низкочастотном ИК-поле излучения и, в частности, объяснить особенности зависимостей вероятности диссоциации от интенсивности и частоты излучения для молекулярного иона H_2^+ .

Отметим прежде всего, что разложение волновой функции молекулярной системы $\Psi(x, R, t)$ по системе молекулярных термов, не возмущенных полем, является не единственно возможным методом упрощения общей задачи (12). С математической точки зрения для этой цели годится любой полный ортонормированный набор функций, и вопрос математического удобства и физической целесообразности — какой из них предпочесть. В интенсивных полях оптического диапазона частот таким предпочтительным способом описания молекулы является концепция состояний «одетых полем» [10]. Эта концепция позволяет успешно объяснить различные особенности процесса надпороговой диссоциации, наблюдавшиеся в экспериментах [11–13].

В низкочастотном поле ИК-излучения возмущение электронных термов молекулы может быть описано в рамках квазистатического приближения, основанного на малости частоты лазерного поля по сравнению с характерной частотой электронного движения

молекулы.

Набор электронных состояний молекулы в низкочастотном поле может быть получен из решения стационарного уравнения Шредингера

$$[H_e - d_e \varepsilon(t) \cos \omega t] \varphi_n^{(\varepsilon)}(x, R, t) = E_n^{(\varepsilon)}(R, t) \varphi_n^{(\varepsilon)}(x, R, t), \quad (19)$$

где H_e — электронный гамильтониан молекулы.

Решением уравнения (19) является набор состояний $\{\varphi_n^{(\varepsilon)}(x, R, t)\}$ и соответствующих ему энергий $\{E_n^{(\varepsilon)}(R, t)\}$, параметрически зависящих не только от ядерной координаты, но и от времени.

В не слишком сильных полях при расчете основного терма молекулы можно пренебречь перемешиванием всех состояний электронного гамильтониана молекулы, кроме двух нижних. Тогда в предположении квазистатичности поля энергии этих состояний определяются выражением

$$E_{1,2}^{(\varepsilon)}(R, t) = \frac{1}{2} (E_1(R) + E_2(R)) \pm \hbar \Omega_R,$$

где

$$\Omega_R = \frac{1}{\hbar} \sqrt{\frac{1}{4} (E_1(R) - E_2(R))^2 + d_{12}^2 \varepsilon^2(t) \cos^2 \omega t}$$

определяет характерное время для системы $\tau \sim 1/\Omega_R$; $E_1(R)$ и $E_2(R)$ — энергии электронных состояний молекулы в отсутствие поля. Причем условие квазистатичности поля приводит к необходимости выполнения неравенства

$$\omega < \Omega_R. \quad (20)$$

Полученные состояния $\varphi_n^{(\varepsilon)}(x, R, t)$ являются квазистационарными. Мы будем предполагать, что электрическое поле волны является достаточно слабым, так что время распада состояния велико по сравнению с длительностью импульса. В рассматриваемом нами случае это условие выполнено, так как процессом ионизации молекулы можно пренебречь.

Как уже отмечалось, при построении набора функций $\{\varphi_n^{(\varepsilon)}(x, R, t)\}$ предполагается, что электрическое поле волны изменяется плавно, так что электронная волновая функция успевает подстраиваться под мгновенное значение напряженности электрического поля волны. Это приводит к условию $\Delta \Omega_R / \Omega_R \ll 1$, где $\Delta \Omega_R$ — изменение Ω_R за характерное время, что в предположении плавности огибающей лазерного импульса дает

$$\omega \ll \frac{\hbar^2 \Omega_R^3}{|d_{12}|^2 \varepsilon^2(t)}. \quad (21)$$

Отметим, что полученное условие является критерием применимости квазиклассического приближения по времени, которое может быть использовано для аналитического решения задачи.

Одновременное выполнение критериев (20), (21) в сильном поле ($\Delta E/2 < |d_{12}| \varepsilon(t)$) дает одно и то же условие $\hbar \omega \ll |d_{12}| \varepsilon_0$, т. е. величина кванта должна быть меньше минимального расстояния между перестроенными термами (см. рис. 5). Однако в случае

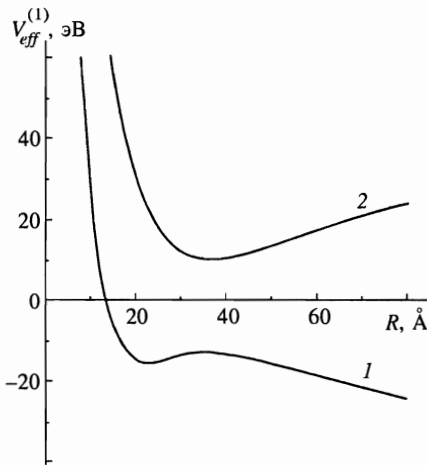


Рис. 5. Структура двух нижних электронных термов молекулы H_2^+ в присутствии поля электромагнитной волны

интервалов времени, когда величина поля $\varepsilon(t)$ находится вблизи нуля, критерий (21) не является применимым. В этом случае условие квазистатичности можно рассмотреть как условие малости вероятности переходов Ландау–Зинера между термами. Исходя из оценки, полученной в [15, 16], имеем

$$\hbar\omega \ll \frac{(\Delta E(R))^2}{|d_{12}(R)|\varepsilon_0}. \quad (22)$$

Полученная оценка приводит к ограничению области значений R , для которых справедлива квазистатическая модель. В рассматриваемых нами условиях неравенство (22) выполнено при $R \leq 5 \text{ \AA}$.

Полная волновая функция системы $\Psi(x, R, t)$ может быть разложена по набору (19):

$$\Psi(x, R, t) = \sum_i \alpha_i^{(\varepsilon)}(R, t) \varphi_i^{(\varepsilon)}(x, R, t), \quad (23)$$

где $\alpha_i^{(\varepsilon)}(R, t)$ представляет собой ядерную волновую функцию молекулы, принадлежащую i -му терму, перестроенному медленно меняющимся полем $\varepsilon(t) \cos \omega t$. Подставляя разложение (23) в уравнение (12), с учетом адиабатического приближения Борна–Оппенгеймера получим следующую систему уравнений для функций $\alpha_i^{(\varepsilon)}(R, t)$:

$$i\hbar \frac{\partial \alpha_i^{(\varepsilon)}}{\partial t} + i\hbar \sum_n \alpha_n^{(\varepsilon)} \left\langle \varphi_i^{(\varepsilon)} \left| \frac{\partial \varphi_n^{(\varepsilon)}}{\partial t} \right. \right\rangle = \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + V_{eff}^{(i)}(R, t) - d_N \varepsilon(t) \cos \omega t \right] \alpha_i^{(\varepsilon)}. \quad (24)$$

Здесь $V_{eff}^{(i)}(R, t) = e^2/R + E_n^{(\varepsilon)}(R, t)$ — электронный терм молекулы, искаженный низкочастотным полем.

Как видно, мы получили уравнение, описывающее движение ядерного волнового пакета в эффективном потенциале, перестроенном медленно меняющимся электрическим полем волны. При этом второе слагаемое в левой части (24) описывает переходы с терма на терм, вызванные действием поля.

При определенных условиях на частоту внешнего поля вторым слагаемым в левой части уравнения (24) можно пренебречь (более подробно см. Приложение). Тогда

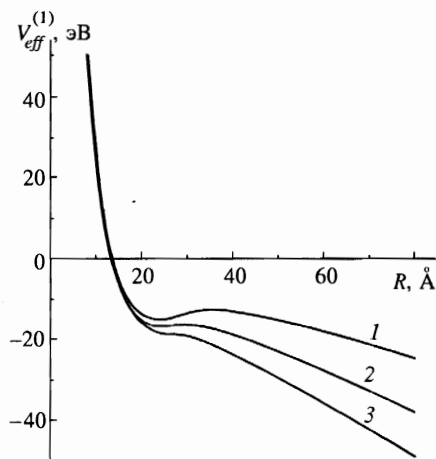


Рис. 6. Основной терм молекулы H_2^+ , искаженный полем электромагнитной волны с интенсивностью $(\text{Вт}/\text{см}^2)$ $5.0 \cdot 10^{12}$ (1), $1.2 \cdot 10^{13}$ (2), $2 \cdot 10^{13}$ (3). Представленные данные соответствуют амплитудному значению электрического поля волны

получим

$$i\hbar \frac{\partial \alpha_i^{(\epsilon)}}{\partial t} = \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + V_{eff}^{(i)}(R, t) - d_N \epsilon(t) \cos \omega t \right] \alpha_i^{(\epsilon)}(R, t), \quad (25)$$

т. е. уравнение Шредингера для движения ядерного волнового пакета в изменяющемся во времени потенциале $V_{eff}^{(i)}$. Пренебрежение слагаемым, смешивающим термы в (24), является аналогом приближения Борна–Оппенгеймера, позволяющим расцепить уравнения для ядерного движения в отсутствие внешнего поля.

Преимуществом рассматриваемого подхода является возможность замены системы уравнений для ядерных волновых функций (15) всего одним уравнением (25). Косвенным обстоятельством, свидетельствующим в пользу правомерности и физической целесообразности рассматриваемого подхода, является отмечавшаяся ранее малая заселенность возбужденных электронных состояний молекулы с $n = 3, 4$, а также то обстоятельство, что к концу лазерного воздействия населенности всех электронных возбужденных состояний молекулы малы по сравнению с заселенностью основного молекулярного терма.

Полный набор термов $V_{eff}^{(i)}(R, t)$ может быть получен путем решения (19) для различных моментов времени t . Величина $V_{eff}^{(1)}(R, t)$ имеет вид

$$V_{eff}^{(1)}(R, t) = e^2/R + E_1^{(\epsilon)}(R, t). \quad (26)$$

В сильных полях, когда $\Delta E \ll |d_{12}\epsilon|$, из (26) имеем

$$V_{eff}^{(1)}(R, t) = e^2/R + E_1(R) - |d_{12}\epsilon(t) \cos \omega t|. \quad (27)$$

В обратном случае, когда $|d_{12}\epsilon| \ll E_2(R) - E_1(R)$, из (26) получим

$$V_{eff}^{(1)}(R, t) = \frac{e^2}{R} + E_1(R) - \frac{|d_{12}|^2 \epsilon^2(t) \cos^2 \omega t}{E_2(R) - E_1(R)}. \quad (28)$$

Как видно, в обоих случаях изменение эффективной потенциальной энергии $V_{eff}^{(1)}(R, t)$ происходит с частотой, равной удвоенной частоте лазерного поля. Это обстоятельство,

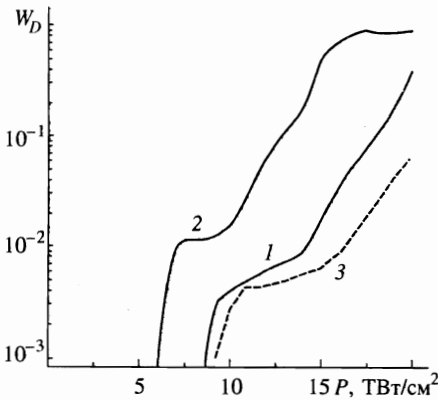


Рис. 7. Зависимость вероятности диссоциации H_2^+ , находящегося в основном $v = 0$ (1, 3) и колебательно-возбужденном $v = 1$ (2) состояниях от интенсивности излучения. Кривые 1, 2 получены с помощью приближения четырех термов, 3 — расчет в рамках квазистатического приближения

отмечавшееся в [16], приводит к расталкиванию ядер в течение обоих полупериодов оптического цикла волны. На рис. 6 приведены результаты расчетов основного электронного терма молекулы в поле электромагнитной волны для различных значений интенсивности излучения $P = c\varepsilon_0^2/8\pi$, рассчитанные с помощью (26). В области относительно малых интенсивностей $P \leq 9 \cdot 10^{12}$ Вт/см² на кривой $V_{eff}^{(1)}(R, t)$ имеется область классического финитного движения, свидетельствующая о возможности существования квазистационарных колебательных состояний молекулы в поле, распадающихся в результате туннелирования через потенциальный барьер. При интенсивностях $P \approx 1.0 \cdot 10^{13}$ Вт/см² потенциальный барьер пропадает, на кривой $V_{eff}^{(1)}(R, t)$ образуется плато (кривая 2), т.е. область, в которой сила, действующая между ядрами, $F = -\partial V_{eff}^{(1)}/\partial R$, примерно равна нулю. При дальнейшем увеличении интенсивности плато пропадает (кривая 3), что приводит к появлению расталкивающей силы во всем диапазоне значений межъядерного расстояния R .

На рис. 7 приведены результаты расчета вероятности диссоциации H_2^+ от интенсивности излучения, полученные в рамках рассматриваемой квазистатической модели и в рамках модели четырех термов. Как видно, в области значений $P \leq 1.5 \cdot 10^{13}$ Вт/см² эти кривые находятся в качественном согласии друг с другом. При повышении интенсивности критерий применимости квазистатической модели нарушается (см. (П.6)), что требует учета наличия возбужденных термов молекулы, искаженных полем волны.

Предложенная модель позволяет объяснить основные особенности зависимости $W_D(P)$. Так в области интенсивностей $P \leq 10^{13}$ Вт/см² диссоциация молекулы H_2^+ происходит в результате туннелирования ядерного пакета через потенциальный барьер (см. кривую 1 на рис. 6): вероятность этого процесса резко возрастает с увеличением интенсивности излучения. В области интенсивностей $P \sim 1.0-1.5 \cdot 10^{13}$ Вт/см² ядерный волновой пакет находится в области плато на кривой $V_{eff}^{(1)}(R)$, что приводит к слабой зависимости вероятности диссоциации от интенсивности. При дальнейшем увеличении интенсивности опять наблюдается возрастание вероятности диссоциации, связанное с увеличением расталкивающей протоны силы $F = -\partial V_{eff}^{(1)}/\partial R$ в течение лазерного импульса.

В случае, если молекула H_2^+ находится в начальный момент времени в возбужденном колебательном состоянии, можно ожидать, что процесс туннелирования будет происходить в области меньших интенсивностей излучения; роль плато на кривой $V_{eff}^{(1)}(R)$

также должна оказаться меньше вследствие возрастания ширины ядерного волнового пакета. Именно такие особенности зависимости $W_D(P)$ были обнаружены в расчетах для колебательного состояния $v = 1$ (см. рис. 7).

Рассмотренная модель позволяет также понять особенности зависимости $W_D(\hbar\omega)$ для H_2^+ в области низких частот ($\hbar\omega \geq 0.12$ эВ). Так, возрастание частоты колебаний потенциала с увеличением кванта $\hbar\omega$ приводит к сокращению интервала времени, в течение которого ядерный волновой пакет оказывается в области инфинитного движения, и, как следствие, уменьшению вероятности диссоциации. Таким образом, уменьшение частоты воздействующего поля приводит к увеличению вероятности диссоциации системы.

Увеличение энергии квантов излучения выше $\hbar\omega \sim 0.25$ эВ, что соответствует минимуму на кривой $W_D(\hbar\omega)$, приводит к нарушению условия квазистатичности (П.6) и неприменимости рассматриваемой модели.

Использование квазистатической модели для описания диссоциации HD^+ в рассматриваемых условиях также приводит к хорошему согласию с расчетами в рамках приближения четырех термов. В то же время в случае D_2^+ удовлетворительного согласия расчетных кривых не наблюдается, что связано с более медленным движением ядер в этой молекуле и нарушением условия квазистатичности (П.6).

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в данной работе рассмотрен процесс диссоциации различных изотопов молекулярного иона водорода в интенсивном лазерном ИК-поле. Проведено сопоставление результатов расчетов в рамках приближения n термов с расчетами по точной двухчастичной модели. Получены зависимости вероятности диссоциации от интенсивности и частоты излучения. Рассмотрена квазистатическая модель диссоциации. Показано, что в области низких частот эта модель с физической точки зрения адекватно описывает процесс взаимодействия поля волны с молекулярной системой и позволяет понять особенности на кривой зависимости вероятности диссоциации от интенсивности.

Авторы выражают благодарность В. П. Крайнову за полезные дискуссии по обсуждавшимся в статье вопросам.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 96-02-19286).

ПРИЛОЖЕНИЕ

Получим условие, связывающее параметры молекулярной системы и лазерного поля, при выполнении которого система уравнений (24) расщепляется на совокупность независимых уравнений, описывающих движение по перестроенным электрическим полям квазистатическим термам. Для этого проведем оценку слагаемых $\partial\alpha_1^{(\epsilon)}/\partial t$ и $\alpha_1^{(\epsilon)}\langle\varphi_1^{(\epsilon)}|\partial\varphi_2^{(\epsilon)}/\partial t\rangle$, входящих в левую часть (24).

Полагая, что

$$\frac{\partial\alpha_1^{(\epsilon)}}{\partial t} \sim \Omega\alpha_1^{(\epsilon)}$$

(Ω — колебательный квант молекулы), и учитывая, что

$$\frac{\partial \varphi_1^{(\varepsilon)}}{\partial t} \sim \frac{\partial \varphi_1^{(\varepsilon)}}{\partial \varepsilon} \varepsilon_0 \omega,$$

перепишем условие адиабатичности в виде

$$\hbar \Omega \gg \hbar \omega \varepsilon_0 \left\langle \varphi_1^{(\varepsilon)} \left| \frac{\partial \varphi_2^{(\varepsilon)}}{\partial \varepsilon} \right. \right\rangle. \quad (\text{П.1})$$

В рамках приближения двух термов волновые функции $\varphi_{1,2}^{(\varepsilon)}(x, R, t)$ записываются в виде

$$\varphi_{1,2}^{(\varepsilon)} = C_1^{(1,2)}(R, t) \varphi_1(x, R) + C_2^{(1,2)}(R, t) \varphi_2(x, R), \quad (\text{П.2})$$

где $\varphi_1(x, R)$ и $\varphi_2(x, R)$ — невозмущенные электронные волновые функции, а коэффициенты $C_1^{(1,2)}(R, t)$ и $C_2^{(1,2)}(R, t)$ определяются выражениями

$$\begin{aligned} C_1^{(1)} &= \left[1 + \left(\alpha/2 - \sqrt{\alpha^2/4 + 1} \right)^2 \right]^{-1/2}, \\ C_1^{(2)} &= \left[1 + \left(\alpha/2 + \sqrt{\alpha^2/4 + 1} \right)^2 \right]^{-1/2}, \\ C_2^{(1)} &= \left(\alpha/2 - \sqrt{\alpha^2/4 + 1} \right) C_1^{(1)}, \\ C_2^{(2)} &= \left(\alpha/2 + \sqrt{\alpha^2/4 + 1} \right) C_1^{(2)}. \end{aligned} \quad (\text{П.3})$$

Здесь

$$\alpha(R, t) = \frac{E_2(R) - E_1(R)}{d_{12}(R)\varepsilon(t)} = \frac{\Delta E(R)}{d_{12}(R)\varepsilon(t)}, \quad (\text{П.4})$$

$E_1(R)$ и $E_2(R)$ — электронные энергии двух нижних невозмущенных состояний молекулы.

Используя (П.2), (П.3), нетрудно получить следующую оценку для $\langle \varphi_1^{(\varepsilon)} | \partial \varphi_2^{(\varepsilon)} / \partial t \rangle$:

$$\left\langle \varphi_1^{(\varepsilon)} \left| \frac{\partial \varphi_2^{(\varepsilon)}}{\partial t} \right. \right\rangle \sim \frac{\omega}{2} \frac{\alpha/2}{\alpha^2/4 + 1} = \frac{\omega}{2} \frac{\Delta E(R)/2}{\Delta E^2(R)/4 + |d_{12}(R)|^2 \varepsilon_0^2} d_{12}(R) \varepsilon_0. \quad (\text{П.5})$$

Оценивая матричный элемент (П.5) в области локализации ядерных волновых функций связанных состояний молекулы, получим из (П.1) условие

$$\hbar \omega \ll \hbar \Omega \frac{|E_2 - E_1|^2}{|d_{12}| \varepsilon}, \quad (\text{П.6})$$

ограничивающее частоту внешнего воздействия.

Как видно, условие (П.6) становится более жестким при увеличении интенсивности лазерного поля и увеличении массы образующих молекулу атомов, что связано с уменьшением величины колебательного кванта $\hbar \Omega$.

В рассматриваемом нами случае $\hbar\Omega \approx \hbar\omega \sim 0.1$ эВ. Поэтому в области локализации ядерных волновых функций связанных состояний молекулы условие (П.6) выполнено вплоть до интенсивностей

$$P \ll P^* \sim \frac{c}{8\pi} \frac{|E_2 - E_1|^2}{|d_{12}|^2}. \quad (\text{П.7})$$

Полагая, что $|E_2 - E_1| \sim 1$ эВ, а $d_{12} \sim ea_0$, получим $P^* \sim 10^{13}$ Вт/см², что качественно согласуется с результатами численных расчетов.

Литература

1. N. B. Delone and V. P. Krainov, *Multiphoton Processes in Atoms*, Springer-Verlag (1993).
2. *Molecules in Laser Fields*, ed. by A. D. Bandrauk, Dekker, N. Y. (1994).
3. A. Giusti-Suzor, F. H. Mies, L. F. DiMauro, E. Charron, and B. Yang, *J. Phys. B* **28**, 309 (1995).
4. S. Chelkowski, T. Zuo, O. Atabek, and A. D. Bandrauk, *Phys. Rev. A* **52**, 2977 (1995).
5. K. C. Kulander, F. H. Mies, and K. J. Schafer, *Phys. Rev. A* **53**, 2562 (1996).
6. Е. А. Волкова, А. М. Попов, О. В. Тихонова, *ЖЭТФ* **110**, 1616 (1996).
7. Ю. А. Ильинский, Л. В. Келдыш, *Взаимодействие электромагнитного излучения с веществом*, Изд-во МГУ, Москва (1989).
8. А. М. Попов, О. В. Тихонова, and Е. А. Volkova, *Laser Phys.* **7**, 843 (1997).
9. E. Charron, A. Giusti-Suzor, and F. H. Mies, *J. Chem. Phys.* **103**, 7359 (1995).
10. M. V. Fedorov, O. V. Kudrevatova, V. P. Makarov, and A. A. Samokhin, *Opt. Comm.* **13**, 293 (1975).
11. A. Zavriyev, P. H. Bucksbaum, H. G. Muller, and D. W. Schumacher, *Phys. Rev. A* **42**, 5500 (1990).
12. A. Zavriyev, P. H. Bucksbaum, J. Squier, and F. Salane, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 1077 (1993).
13. H. Rottke, J. Ludwig, and W. Sandner, *Phys. Rev. A* **54**, 2224 (1996).
14. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Квантовая механика*, Наука, Москва (1974).
15. P. Dietrich, M. Yu. Ivanov, F. A. Ilkov, and P. B. Corcum, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 4150 (1996).
16. V. P. Krainov, M. E. Sukharev, *Laser Phys.* **7**, 803 (1997).