

## МНОГОФОТОННАЯ ИОНИЗАЦИЯ МОЛЕКУЛ В УСЛОВИЯХ СИЛЬНОГО ПОЛЕВОГО ВОЗМУЩЕНИЯ РИДБЕРГОВСКИХ СОСТОЯНИЙ

Г. К. Иванов, Г. В. Голубков\*

*Институт химической физики им. Н. Н. Семенова Российской академии наук  
117977, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 9 декабря 1998 г.

Исследована многофотонная ионизация молекулы  $H_2$  при воздействии слабого (пробного) поля, осуществляющего предварительное заселение нижележащего (рабочего) уровня, и интенсивного монохроматического линейно поляризованного излучения. Процесс многофотонной ионизации происходит в условиях сильного полевого возмущения двух промежуточных ридберговских  $np0(^1\Sigma_u^+)$  и  $np2(^1\Pi_u)$  серий оптической  $R(0)$ -ветви, обладающих различными потенциалами ионизации. Серии заселяются одновременно в результате одноквантового поглощения возбужденной молекулой  $H_2^*$ , находящейся в рабочем  $4s\sigma H^{11}\Sigma_g^+$  ( $\nu = 0$ ) состоянии. Вследствие нерегулярности расположения промежуточных уровней, комбинируемых в процессе многофотонной ионизации из больших групп состояний, происходит резкое и нерегулярное изменение в зависимостях сдвигов и ширины  $\Gamma_n$  уровней от напряженности  $f$  сильного поля при переходе от одного уровня к другому. Показано, что в диапазоне напряженностей  $f$ , при которых ширины уровней остаются много меньше расстояния между ними ( $\Gamma_n \ll 1/n^3$ ), стабилизационного эффекта (т. е. полевого сужения уровней при  $f \rightarrow \infty$ ) в виде  $\Gamma_n \propto 1/f^2$  (как это имеет место у атомов с бесструктурным остовом) в молекулярных системах не наблюдается.

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Построение теории многофотонной ионизации атомов и молекул с учетом сильных возмущений, вносимых полем в исследуемую систему, является ключевой задачей современной лазерной химии. Хотя необходимость введения одетых полем состояний возникла еще в начале 70-х годов [1, 2], ее конкретные теоретические разработки еще весьма ограничены. Сказанное в полной мере относится к ридберговским молекулам, в которых ярко представлены эффекты сильной неадиабатической связи электронного и ядерного движений. Эти эффекты проявляются в том, что каждое молекулярное ридберговское состояние является состоянием суперпозиционного типа, отдельные компоненты которого отвечают различным уровням вращательного  $N$  и колебательного  $\nu$  возбуждений иона. При этом квантовые дефекты  $\mu$  ридберговских уровней и коэффициенты разложения волновых функций приобретают сильную зависимость от главного квантового числа  $n$  [3]. Оказывается, таким образом, нарушенной регулярность расположения уровней, которая существенно упрощает анализ процессов с участием высоковозбужденных атомов. Специфические свойства ридберговских молекул непосредственно сказываются на тех процессах, в которых существенную роль играет интерференция вкладов больших групп ридберговских состояний, вовлекаемых в сильное взаимодействие с внешним электромагнитным полем. Здесь, в частности, должно быть

\* E-mail: golubkov@phch.ras.ru

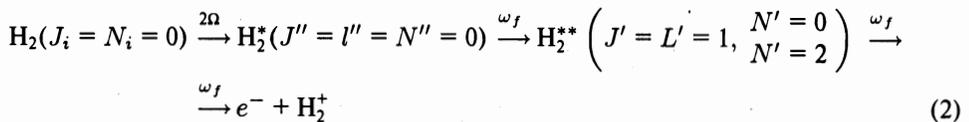
затруднено интерференционное подавление распадов ридберговских состояний (стабилизационный эффект), изучение которого вплоть до настоящего времени ограничивалось атомными системами [4-9].

Стабилизация состоит в уменьшении ширины  $\Gamma_n$  уровней с увеличением (после достижения некоторого критического значения) напряженности внешнего поля  $f$  и имеет две принципиально различные формы своего проявления. При сверхсильных  $f \sim f_a$  полях (где  $f_a$  — напряженность поля атома водорода в основном состоянии) стабилизация имеет место, когда ширины  $\Gamma_n$  перемешиваемых за счет  $\Lambda$ -переходов ридберговских состояний начинают сравниваться с расстоянием между соседними уровнями, т. е.  $\Gamma_n \sim 1/n^3$  [7].

Второй механизм стабилизационного поведения функции  $\Gamma_n(f)$  достигается в результате  $V$ -переходов с нижележащего резонансного уровня при более низких напряженностях  $f$ , когда с величинами  $1/n^3$  сравниваются сдвиги возмущаемых уровней (сами ширины  $\Gamma_n$  остаются малыми по сравнению с расстояниями между ними, т. е.  $\Gamma_n \ll 1/n^3$ ) [8, 9]. Причем для монохроматического поля с частотой  $\omega_f$  можно считать выполненным следующее условие<sup>1)</sup>:

$$\eta = f\omega_f^{-5/3} \ll 1. \quad (1)$$

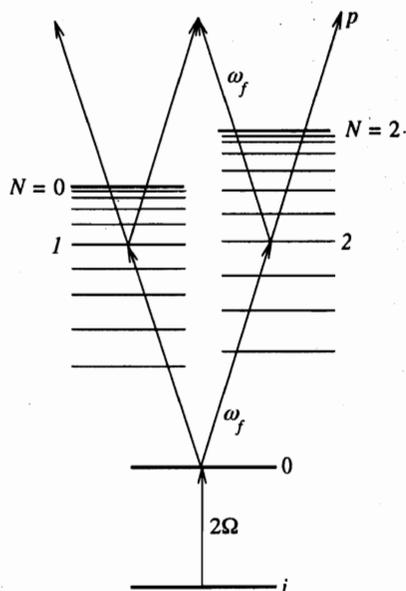
Настоящая работа посвящена изучению особенностей спектров многофотонной ионизации, обусловленных проявлением сильной неадиабатической связи с вращением. Основным интерес с этой точки зрения представляют легкие молекулы с малым моментом инерции. Наиболее привлекательной среди них является молекула водорода, оптические свойства которой хорошо известны. Целесообразно поэтому исследовать следующую схему фотоионизации. Ориентируясь на основное  $X^1\Sigma_g^+$ -состояние парамодификации  $H_2$ , заселение рабочего уровня «0» следует рассматривать в режиме двухквантового ( $2\Omega$ ) поглощения с возбуждением синглетного  $s\sigma$ -состояния. Ниже в качестве рабочего выбирается состояние  $4s\sigma H^1\Sigma_g^+$  ( $\nu = 0$ ). Тогда в поле интенсивного монохроматического лазерного излучения (с частотой  $\omega_f$ ) на промежуточной стадии процесса будет заселяться классическая  $np0(^1\Sigma_u^+)$  и  $np2(^1\Pi_u)$  двухканальная система Фано оптической ветви  $R(0)$  [3]. Это позволяет достаточно просто и наглядно проанализировать роль неадиабатической связи с вращением в процессе полевой стабилизации, поскольку все структурные особенности спектра здесь могут быть представлены в аналитическом виде. Схема исследуемого процесса



изображена на рис. 1. Здесь  $J_i$ ,  $J''$  и  $J'$  — соответствующие полные угловые моменты начального и промежуточных состояний,  $l$  — орбитальный момент оптического электрона,  $N$  — вращательное квантовое число.

Переходы через ридберговские серии  $np0$  и  $np2$  рассматриваются в непрерывном режиме их возбуждения с нижележащего уровня «0», предварительно заселяемого слабым

<sup>1)</sup> Здесь и в дальнейшем используется атомная система единиц:  $\hbar = m_e = e = 1$ , в которой напряженность поля  $f_a = 1$ .



**Рис. 1.** Схема многофотонной ионизации молекулы с возбуждением (на промежуточном этапе) двухкомпонентной  $R(0)$ -ветви ридберговских  $np0(^1\Sigma_u^+)$  и  $np2(^1\Pi_u)$  серий, сходящихся к порогам ионизации  $N = 0$  и  $N = 2$  и обозначенных индексами «1» и «2» соответственно, «i» — начальное состояние молекулы, «0» — положение рабочего  $4s\sigma H'^1\Sigma_g^+$  ( $\nu = 0$ ) уровня, заселяемого при поглощении двух квантов слабого поля

(пробным) полем с частотой  $\Omega$ . В этих условиях можно реализовать достаточно простую и строго обоснованную процедуру вычислений, основанную на стационарном варианте теории [8, 9], в которой волновые функции сплошного спектра системы  $e^- + XY^+$ , определяемые с учетом сильного полевого перемешивания больших групп состояний, выражаются через элементы T-матрицы радиационных столкновений частиц  $e^-$  и  $XY^+$  в поле сильного излучения с частотой  $\omega_f$ . Получающиеся выражения дают возможность найти не только спектры фотоэлектронов, но и собственные значения энергии высоковозбужденной молекулы в сильном электромагнитном поле. Отметим, что вопрос о поведении высоковозбужденных молекул в поле лазерного излучения при наличии сильной неадиабатической связи с вращением ранее в литературе не обсуждался и рассматривается здесь впервые.

## 2. ОБЩАЯ ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Поскольку для рассматриваемой схемы процесса слабое (пробное) поле может учитываться по теории возмущений, основная задача здесь сводится к определению континуальных волновых функций  $\Psi_p$  системы  $e^- + XY^+$  с учетом влияния сильного электромагнитного поля, где теория возмущений принципиально неприменима. Идея предложенного в [8] метода заключается в том, что при условии (1) электрон сильно взаимодействует с полем излучения только на малых расстояниях от ионного остова. Поэтому для построения волновых функций  $\Psi_p$  можно воспользоваться формальным аппаратом многоканальной теории рассеяния.

Энергообмен в системе  $e^- + XY^+$  определяется ровибронными переходами в ионном остове  $XY^+$ , а с учетом влияния поля также и возможностью индуцированного поглощения ( $k < 0$ ) или излучения ( $k > 0$ ) квантов внешнего поля, при которых энергия

системы меняется на величину  $k\omega_f$ . Индекс  $k$  характеризует изменение числа фотонов во внешнем электромагнитном поле, которое в дальнейшем будем считать линейно поляризованным, направляя вектор  $\mathbf{f}$  в лабораторной системе координат вдоль оси  $z$ .

Задача решается следующим образом. В теорию для описания промежуточных ридберговских состояний вводятся каналные базисные волновые функции нулевого гамильтониана  $|q_k\rangle = |l\nu Nk\rangle$ , соответствующие различным значениям  $k$  и заданным колебательным  $\nu$  и вращательным  $N$  состояниям иона. Эти функции учитывают только кулоновское взаимодействие частиц  $e^-$  и  $XU^+$ . Напомним, что для симметричных ридберговских молекул  $X_2^{**}$  орбитальный момент электрона  $l$  является хорошим квантовым числом. Далее в формализме перестроенных уравнений Липпмана—Швингера исследуется возмущение кулоновских состояний  $|q_k\rangle$ , происходящее одновременно за счет взаимодействия электрона с ионным остовом (искажающего кулоновское поле на малых расстояниях) и взаимодействия  $V^f = \mathbf{fD}/2$  с полем излучения ( $\mathbf{D}$  — оператор дипольного момента).

Ионизация молекулы  $H_2$  по схеме, изображенной на рис. 1, описывается следующим выражением для амплитуды перехода в конечное континуальное  $|p\rangle$  состояние системы  $e^- + H_2^+$ :

$$M_{ip} = A_{i0} \frac{1}{E - E_0} T_{0p}, \quad (3)$$

где  $E = E_i + 2\Omega$ ,  $E_i$  — энергия начального состояния, отсчитываемая от границы спектра,  $E_0$  — положение рабочего уровня «0». Величина  $A_{i0}$  есть амплитуда перехода на уровень «0» в результате поглощения двух квантов  $\Omega$  слабого поля.

Структурные особенности процесса (2) содержатся в T-матрице радиационных столкновений, которая удовлетворяет фундаментальному уравнению [8]

$$T = t + t \sum_{q_k} |q_k\rangle \langle q_k| \text{ctg } \nu_{q_k} T. \quad (4)$$

Здесь  $\nu_{q_k} = [2(E_q + k\omega_f - E)]^{-1/2}$  — эффективное главное квантовое число в  $q_k$ -канале ( $k < 0$ ),  $E_q$  — энергия возбуждения иона. Индексы суммирования в (4) включают открытые  $p$ - и закрытые  $c$ -каналы, т.е.  $q_k = \{c_k, p_k\}$ . При этом  $|q_k\rangle$  нормированы на  $\delta$ -функцию от энергии  $\langle q_k(\epsilon) | q_k(\epsilon') \rangle = \pi \delta(\epsilon - \epsilon')$ . Для конечного числа учитываемых сильно связанных состояний операторное уравнение (4) сводится к системе алгебраических. Фигурирующие в ней матричные элементы имеют прозрачный физический смысл. Например, диагональные элементы  $t_{c_k c_k}$  выражаются через собственные квантовые дефекты (включая поправки, ответственные за штарковские сдвиги уровней); величины  $t_{c_k p_k}$  связаны с определением амплитуд естественного (при  $k = k'$ ) и полевого (при  $k \neq k'$ ) распадов, элементы  $t_{c_k c_{k'}}$  (при  $k' = k \pm 1$ ) отвечают за полевое взаимодействие дискретных состояний.

Слабо зависящий от энергии  $t$ -оператор включает электростатическое взаимодействие  $V^e$ , ответственное за некулоновскую часть потенциала, и взаимодействие  $V^f$ , которое при условии (1) следует считать малым. С учетом линейных и квадратичных по взаимодействию  $V^f$  членов он имеет вид

$$t = t^e + t^f, \quad t^f = \Omega^e (V^f + V^f G V^f) \Omega^e, \quad (5)$$

где оператор взаимодействия электрона с ионным остовом

$$t^e = V^e + V^e G V^e = V^e \Omega^e = \Omega^e V^e$$

выражается через гладкую по энергии часть функции Грина  $G$  ридберговской молекулы, определенную с учетом  $V^e$ . Причем в выражение для матрицы полевого взаимодействия  $t^f$  входит оператор  $\Omega^e$ , описывающий искажение за счет взаимодействия электрона с ионным остовом.

### 3. МАТРИЧНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ ОПЕРАТОРОВ $t^e$ И $t^f$

Определим теперь явный вид операторов электростатического  $t^e$  и полевого  $t^f$  взаимодействий. Поскольку в исходном  $^1\Sigma_g^+$  и низколежащем  $4s\sigma H'^1\Sigma_g^+$  состояниях молекула  $H_2$  колебательно и вращательно не возбуждена, вибронная связь в промежуточных ридберговских  $np0(^1\Sigma_u^+)$  и  $np2(^1\Pi_u)$  состояниях мала и в первом приближении может не приниматься во внимание. Это позволяет опустить из рассмотрения колебательные переходы.

Тогда в представлении полного углового момента  $J$  системы  $e^- + H_2^+$  базисные волновые функции нулевого гамильтониана записываются как

$$|q_k\rangle = \varphi_{ik}^{JN} = g_{ik}^N(r) \Phi_{IN}^{JM}(\hat{r}, \hat{R}). \quad (6)$$

В области небольших расстояний от электрона до ионного остова

$$(l + 1/2)^2 \ll r \ll |\varepsilon_{Nk}|^{-1}$$

(которые вносят основной вклад в дипольные матричные элементы переходов) регулярная в нуле радиальная часть кулоновской волновой функции  $g_{ik}^N(r)$  выглядит следующим образом:

$$g_{ik}^N(r) = \left(\frac{2}{r^3}\right)^{1/4} \sin \alpha_{ik}^N(r). \quad (7)$$

Соответствующая квазиклассическая фаза при  $l \ll |\varepsilon_{Nk}|^{-1/3}$  равна

$$\alpha_{ik}^N(r) = \sqrt{8r} + (\varepsilon_{Nk}/3)\sqrt{2r^3} - \pi l - \pi/4, \quad (8)$$

$$\varepsilon_{Nk} = BN(N+1) + k\omega_f - E$$

( $B$  — соответствующая вращательная постоянная).

Полная угловая функция системы имеет вид

$$\Phi_{IN}^{JM}(\hat{r}, \hat{R}) = \sum_m Y_{lm}(\hat{r}) Y_{N,M-m}(\hat{R}) (lNmM - m|JM), \quad (9)$$

где  $Y_{lm}(x)$  — сферическая функция,  $(lNmM - m|JM)$  — коэффициенты векторного сложения,  $\hat{r}$  и  $\hat{R}$  — угловые переменные, задающие направления вдоль радиусов-векторов электрона  $\mathbf{r}$  и молекулярной оси  $\mathbf{R}$  в лабораторной системе координат,  $M$  — проекция полного углового момента системы  $J$ . Входящие в уравнение (4) элементы  $t^e$ -оператора определены в кулоновском  $|q_k\rangle$  базисе и связаны унитарным преобразованием

$$t_{IN, I'N'}^{e(J)} = - [U \text{tg}(\pi\mu) U^T]_{IN, I'N'}$$

с диагональной матрицей собственных фаз  $\text{tg}(\pi\mu)$ , значения которых  $\text{tg}(\pi\mu_{l\Lambda}^{(J)})$  берутся при равновесном положении ядер  $R_e$  и отвечают (при заданном  $J$ ) всем возможным проекциям углового момента электрона  $l$  на ось молекулы  $\Lambda$ . В случае гомоатомных молекул эта связь дается выражением [10]

$$t_{lN,l'N'}^{e(J)} = - \sum_{\Lambda,j} (-1)^{J+\Lambda} [(2j+1)(2N+1)]^{1/2} \times \\ \times (l', \Lambda - \Lambda | j 0) (jN, 00 | N'0) W(l'NN'; jJ) \text{tg}(\pi\mu_{l\Lambda}^{(J)}), \quad (10)$$

$W(l'NN'; jJ)$  — коэффициенты Рака.

Матрица поворота  $U$  осуществляет переход от адиабатического  $l\Lambda$  к неадиабатическому  $lN$ -представлению. Например, для двухканальной системы Фано ее элементы равны

$$U_{N\Lambda}^{Jl} = \langle lN | l\Lambda \rangle = (-1)^{l+\Lambda} (2 - \delta_{\Lambda 0})^{1/2} (lJ\Lambda - \Lambda | N0). \quad (11)$$

Элементы матрицы реакций при этом описываются формулами

$$t_{10,10}^{e(1)} = -\frac{1}{3} (\text{tg}(\pi\mu_{p\sigma}^{(1)}) + 2 \text{tg}(\pi\mu_{p\pi}^{(1)})), \\ t_{10,12}^{e(1)} = -\frac{\sqrt{2}}{3} (\text{tg}(\pi\mu_{p\sigma}^{(1)}) - \text{tg}(\pi\mu_{p\pi}^{(1)})), \\ t_{12,12}^{e(1)} = -\frac{1}{3} (2 \text{tg}(\pi\mu_{p\sigma}^{(1)}) + \text{tg}(\pi\mu_{p\pi}^{(1)})). \quad (12)$$

Полевые матричные элементы, согласно (5), должны рассчитываться с использованием модифицированных функций

$$\Psi_{lk}^{JN} = \Omega^e \varphi_{lk}^{JN} = \varphi_{lk}^{JN} - \sum_{N'} t_{lN,l'N'}^{e(J)} \tilde{\varphi}_{lk}^{JN'}, \quad (13)$$

в которые наряду с регулярной входит и нерегулярная кулоновская функция

$$\tilde{\varphi}_{lk}^{JN} = \tilde{g}_{lk}^N(r) \Phi_{lN}^{JM}(rR), \quad (14)$$

где

$$\tilde{g}_{lk}^N(r) = \left(\frac{2}{r^3}\right)^{1/4} \cos \alpha_{lk}^N(r).$$

При определении элементов матрицы  $t^f$  следует воспользоваться условием (1) и ограничиться линейным приближением в (5), т. е. представить их в виде

$$t^f = -\frac{1}{2} \Omega^e \mathbf{f} \Omega^e = -\frac{2\pi}{3} f \Omega^e r \sum_s Y_{1s}^*(\mathbf{n}_f) Y_{1s}^*(\mathbf{n}_r) \Omega^e$$

( $\mathbf{n}_f$  и  $\mathbf{n}_r$  — единичные векторы). Поскольку правило отбора в этом случае разрешает только переходы с  $\Delta M = 0$ , то выбирая ось  $z$  таким образом, чтобы была отличной от

нуля одна компонента вектора  $\mathbf{f}$  (соответствующая  $s = 0$ ), следует положить  $M = 0$ . Тогда для матричных элементов полевого взаимодействия имеем

$$V_{lNk, l'N'k'}^{JJ'} = -f \sqrt{\frac{\pi}{3}} \left\{ \langle \varphi_{ik}^{JN} Y_{10}(\mathbf{n}_r) | r | \varphi_{i'k'}^{J'N'} \rangle \delta_{NN'} - t_{lN, lN'}^{e(J)} \langle \bar{\varphi}_{ik}^{JN'} Y_{10}(\mathbf{n}_r) | r | \varphi_{i'k'}^{J'N'} \rangle - \right. \\ \left. - t_{l'N', l'N}^{e(J')} \langle \varphi_{ik}^{JN} Y_{10}(\mathbf{n}_r) | r | \bar{\varphi}_{i'k'}^{J'N'} \rangle + \sum_{N''} t_{lN, lN''}^{e(J)} t_{l'N'', l'N'}^{e(J')} \langle \bar{\varphi}_{ik}^{JN''} Y_{10}(\mathbf{n}_r) | r | \bar{\varphi}_{i'k'}^{J''N'''} \rangle \right\}. \quad (15)$$

Используя далее известные свойства кулоновских волновых функций (6) и (11), а также значение радиального интеграла

$$r_{lN, l'N'}^{NN'} = \langle g_{ik}^N | r | g_{i'k'}^{N'} \rangle = \frac{1}{\pi} \Gamma\left(\frac{2}{3}\right) \left(\frac{4}{3}\right)^{1/3} \omega_f^{-5/3} \cos \left[ \pi \left( \Delta n_{lNk, l'N''k'} + \frac{1}{6} \right) \right]$$

( $\Delta n_{lNk, l'N''k'}$  — разность соответствующих главных квантовых чисел конечного и начального состояний), с точностью до знака имеем

$$V_{lNk, l'N'k'}^{JJ'} = \frac{f \omega_f^{-5/3}}{2\sqrt{\pi}} \Gamma\left(\frac{2}{3}\right) \left(\frac{4}{3}\right)^{1/3} \times \\ \times \left[ A_{NN}^{J'l'} S_{lNk, l'N'k'}^{JJ'} \delta_{NN'} - \sum_{N''} B_{N'N''}^{J'l'} t_{lN, lN''}^{e(J)} S_{lN''k, l'N''k'}^{JJ'} \right], \quad (16)$$

где коэффициенты

$$A_{NN}^{J'l'} = 1 + \frac{t_{l'N, l'N}^{e(J')}}{\sqrt{3}}, \quad B_{N'N''}^{J'l'} = \frac{\delta_{N'N''}}{\sqrt{3}} - t_{l'N', l'N''}^{e(J')}$$

а соответствующие угловые части равны

$$S_{lNk, l'N'k'}^{JJ'} = \langle \Phi_{lN}^{J0}(\hat{r}, \hat{R}) Y_{10}(\mathbf{n}_r) | \Phi_{l'N'}^{J'0}(\hat{r}, \hat{R}) \rangle = \\ = \left[ \frac{3(2l+1)(2J+1)}{4\pi} \right]^{1/2} (l100|l'0)(1J00|J'0) W(lJN; l'1). \quad (17)$$

Из полученного выражения видно, что переходы с изменением  $N$  обусловлены вторым слагаемым в (16), которое содержит недиагональные элементы  $t^e$ -матрицы реакций, осуществляющие неадиабатическую связь с вращением. Угловые же части при этом остаются строго диагональными по  $N$ . Таким образом, с нижележащего уровня «0» возбуждаются две ридберговские серии  $N = 0$  и  $N = 2$  (обозначенные на рис. 1 соответственно индексами «1» и «2»), хотя сам уровень «0» принадлежит состоянию с  $N = 0$ .

Заметим, что матричные элементы полевого взаимодействия (16) меняют знак в зависимости от величины  $\omega_f$ , поскольку  $\Delta n \sim n^3 \omega_f$ . Существенно также подчеркнуть, что в уравнении (4) на равном основании учитываются и  $\Lambda$ -переходы через ионизационные континуумы.

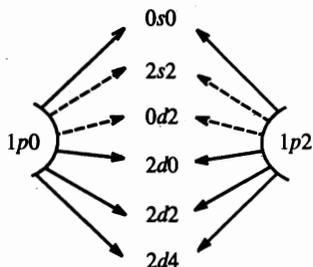


Рис. 2. Схема заселения  $P(1)$ - и  $R(1)$ -ветвей при одноквантовых дипольных переходах в ионизационные континуумы

#### 4. МНОГОФОТОННАЯ ИОНИЗАЦИЯ МОЛЕКУЛЫ $H_2$

При одноквантовом поглощении из промежуточных ридберговских состояний в процессе (2) одновременно могут заселяться семь конечных состояний, отвечающих трем оптическим ветвям. К ним относятся соответственно:

- а)  $P(1)$ -ветвь с образованием полного углового момента  $J = 0$ , где смешиваются серии  $l = N = 0$  и  $l = N = 2$ ;
- б)  $Q(1)$ -ветвь с полным моментом  $J = 1$ , где заселяется одна серия  $l = N = 2$ ;
- в)  $R(1)$ -ветвь, отвечающая полному моменту  $J = 2$ . Здесь возможны три различные ситуации, зависящие от величины  $\omega_f$ . Это батлеровская область спектра  $0 < E + \omega_f < 6B$ , в которой имеются три закрытых канала ( $l = 0, N = 2$ ), ( $l = N = 2$ ) и ( $l = 2, N = 4$ ), где канал ( $l = 2, N = 4$ ) заселяется только в результате перерасеяния электрона на ионном острове с переходом  $N = 2 \rightarrow N = 4$ . В следующей области  $6B < E + \omega_f < 20B$  закрытым является один канал ( $l = 2, N = 4$ ). Наконец, при  $20B < E + \omega_f$  все каналы открыты и связь между ними разрывается. Ниже мы ограничимся рассмотрением именно этой физической ситуации.

Схема заселения  $P(1)$ - и  $R(1)$ -ветвей изображена на рис. 2. Здесь образуются шесть конечных  $JlN$ -состояний, которые имеют четыре общих ионизационных континуума ( $0s0, 2d0, 2d2$  и  $2d4$ ), соответствующих  $V$ -переходам. Состояния  $2s2$  и  $0d2$  вносят незначительный вклад в рассматриваемый процесс. Оптическая  $Q(1)$ -ветвь также является малоинтенсивной и в дальнейшем рассматриваться не будет. Таким образом, следует учитывать 6-канальную схему с учетом  $P$ - и  $R$ -ветвей.

Для амплитуды перехода  $T_{0p}$  в состояние  $p$ -континуума (т. е. в одно из шести перечисленных выше) получается выражение

$$T_{0p} = \frac{(z_1 + i\gamma_{11})V_{2p}^f V_{20}^f + (z_2 + i\gamma_{22})V_{1p}^f V_{10}^f + (t_{12} - i\gamma_{12})(V_{2p}^f V_{10}^f + V_{1p}^f V_{20}^f)}{D} \quad (18)$$

Для удобства здесь введены следующие обозначения (индексы  $J, l$  и  $N$  опущены):

$$z_1 = \text{tg}(\pi\nu_1) - t_{11}, \quad z_2 = \text{tg}(\pi\nu_2) - t_{22}, \quad \gamma_{ss'} = \sum_p V_{sp}^f V_{ps'}^f, \quad s = 1, 2,$$

где

$$\nu_1 = [-2(E + \omega_f)]^{-1/2}, \quad \nu_2 = [2(6B - E - \omega_f)]^{-1/2}$$

— эффективные главные квантовые числа. Матричные элементы  $t_{ss'}$  описывают неадиабатическую связь с вращением и определяются формулами (12). Полевая связь

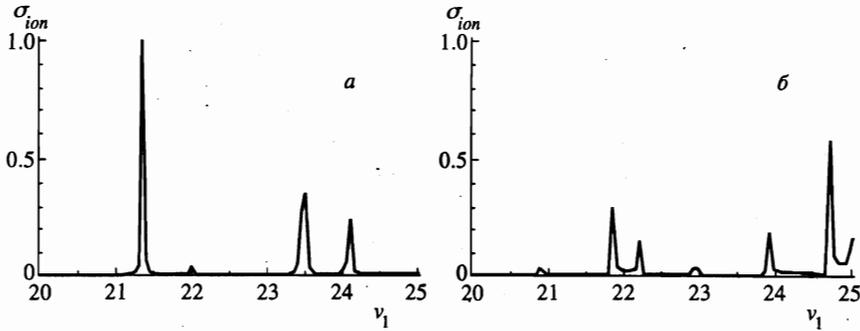


Рис. 3. Нормированные на единицу сечения ионизации (2), рассчитанные по формуле (20) с данными [11, 12] для напряженностей поля  $f = 10^{-3}$  а.е. (а) и  $f = 10^{-2}$  а.е. (б)

осуществляется элементами  $V_{0s}^f, V_{sp}^f$ , которые задаются формулами (16) и (17). Знаменатель выражения (18), т. е. детерминант получающейся из системы алгебраических уравнений (4), выглядит следующим образом:

$$D = (z_1 - a_{11} + i\gamma_{11})(z_2 - a_{22} + i\gamma_{22}) - (t_{12} + a_{12} - i\gamma_{12})^2. \quad (19)$$

Коэффициенты  $a_{ss'}$  пропорциональны  $f^2$  и соответственно равны

$$a_{ss'} = V_{s0}V_{0s'}\varepsilon, \quad \varepsilon = E - E_0.$$

Согласно (3) для сечения фотоионизации (с точностью до несущественных множителей) имеем

$$\sigma_{ion}(\varepsilon) \propto \sum_p A_{i0}^2 \frac{1}{\varepsilon^2} \left| T_{0p}^{(p)}(\varepsilon) \right|^2. \quad (20)$$

Суммирование в (20) проводится по всем возможным конечным  $p$ -состояниям системы (см. рис. 2). Спектр ионизации характеризуется наличием чередующихся максимумов (резонансов) и минимумов. Причем положение максимумов определяется нулями действительной части  $\text{Re } D = 0$  детерминанта (19). Минимумы являются результатом интерференционного сложения вкладов прямых и резонансных переходов. В окрестности точек  $\nu_1 = n_1 \pm 1/2, \nu_2 = n_2 \pm 1/2$ , где  $n_{1(2)}$  — целые числа, неадиабатическая связь между сериями «1» и «2» разрывается и фотоионизация с заселением данной изолированной серии протекает независимо от наличия другой. Для иллюстрации сказанного на рис. 3 приведен спектр ионизации молекулы  $H_2$  в интервале  $\nu_1 = 20-25$  для двух значений напряженности поля  $f$ . Расчет выполнен со следующими значениями параметров теории многоканального квантового дефекта [11, 12]:

$$\mu_{s\sigma} = -0.120, \quad \mu_{p\sigma} = 0.191, \quad \mu_{d\sigma} = 0.022,$$

$$\mu_{p\pi} = -0.078, \quad \mu_{d\pi} = \mu_{d\delta} = 0$$

для частоты внешнего поля  $\omega_f = 0.029$ , соответствующей прямому переходу

$$4s\sigma H'^1 \Sigma_g^+(\nu = 0) \rightarrow 20p0^1 \Sigma_u^+(\nu = 0).$$

Видно, что положение минимумов слабо зависит от напряженности поля. Существенно более резкая зависимость от  $f$  проявляется в положении и характеристиках резонансных пиков, воспроизводящих структуру промежуточных ридберговских состояний молекулы  $H_2$ . Они представляют собой суперпозицию состояний  $np0(^1\Sigma_u^+)$  и  $np2(^1\Pi_u)$  двухканальной системы Фано, которая содержит информацию о характеристиках этих состояний и особенностях их распада.

Квазистационарные (в присутствии поля) уровни системы  $e^- + H_2^+$  можно найти из уравнения  $D = 0$ , последовательно определяя сначала их положение, а затем и ширины. Уравнение  $\text{Re } D = 0$ , записанное в виде

$$(\text{tg}(\pi\nu_1) - t_{11} - a_{11})(\text{tg}(\pi\nu_2) - t_{22} - a_{22}) = (t_{12} + a_{12})^2, \quad (21)$$

формально совпадает с двухкомпонентным уравнением Фано [3] в задаче на собственные значения энергии оптической  $R(0)$ -ветви молекулы  $H_2^{+*}$  в условиях сильной неадиабатической электрон-вращательной связи. В отличие от [3] уравнение (21) дополнительно включает зависящие от внешнего электромагнитного поля характеристики взаимодействия ( $a_{11}, a_{22}, a_{12}$ ). Если ограничиться областью спектра  $|\epsilon| \gg 1/n^3$ , то при определении положений уровней в пределах характерных ридберговских интервалов  $\Delta\epsilon \propto 1/n^3$  их изменением можно пренебречь. Возможность поэтапного анализа уравнения  $D = 0$  связана с тем, что величины  $\gamma_{ss'}$  ( $s, s' = 0, 2$ ) квадратичны по малому в силу условия (1) взаимодействию с полем, в то время как в матричных элементах  $a_{ss'}$  эта малость может компенсироваться наличием энергетического знаменателя  $|\epsilon| \ll 1$ .

Зависимость положения ридберговских уровней серий «1» и «2» от напряженности внешнего поля приведена на рис. 4. Видно, что в области  $f \sim 10^{-3}$ – $10^{-2}$  полевое возмущение ридберговских состояний действительно велико, поскольку мерой этого возмущения является изменение квантовых дефектов уровней  $\mu_{ns}(f) = n(s) - \nu_s(f)$ . При переходе от уровня к уровню в зависимостях  $\mu_{ns}(f)$  наблюдается существенная нерегулярность: наряду с сильно возмущаемыми уровнями (как 15(1), 16(1), 13(2), 14(2) и другие) имеются такие, которые почти не меняют своего положения (как 20(1), 23(1) и т. д.). Причем серия «2» возмущается существенно сильнее (здесь сказывается кулоновский масштабный фактор  $1/\nu_s^3$ , который для нее значительно меньше).

Структура спектра возмущенных уровней имеет ряд особенностей, первая из которых проявляется в расталкивании всей совокупности уровней относительно уровня 20(1), расположенного в центре линии поглощения. Вместе с тем, результирующая картина дополняется наличием областей «сильного» сближения отдельных пар уровней. Они приходятся на пары 15(1)–13(2) и 18(1)–15(2) в окрестности  $f \sim 10^{-3}$ . Сближение является результатом полевого взаимодействия большой группы состояний, хотя имеет место только в тех случаях, когда расстояние между исходными уровнями в отсутствие поля мало (сильное неадиабатическое смешивание). Существенно подчеркнуть, что в серии «1» возможно пересечение терма с границей собственного ридберговского интервала

$$E_{\nu_1(\infty)} = -\frac{1}{2(n_1 + 1/2)^2}$$

(что исключено при возмущении ридберговских серий с общим потенциалом ионизации). Такое пересечение в случае положительно определенной отстройки  $\epsilon > 0$  может реализоваться при выполнении следующих неравенств:

$$E_{\nu_1(\infty)} < E_{\nu_2(\infty)},$$

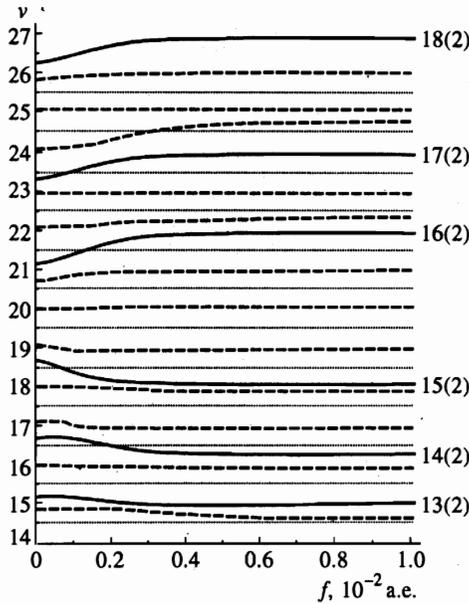


Рис. 4. Зависимость положения ридберговских уровней промежуточных серий «1» и «2» оптической  $R(0)$ -ветви молекулы  $H_2$  от напряженности внешнего поля  $f$ , являющихся корнями секулярного уравнения (21). Пунктиром обозначены уровни серии «1» для  $N = 0$ , сплошной линией — серии «2» для  $N = 2$ , точками — предельные положения уровней серий «1» с квантовыми дефектами  $\mu_{n_1}(f) = 1/2$

$$12B + \frac{1}{\nu_1(0)^2} < \frac{1}{\nu_2(0)^2},$$

где  $\nu_s(0)$  — эффективные главные квантовые числа серии «1» и «2», которые являются корнями уравнения (21) при  $f = 0$ . Это условие сводится, по существу, к требованию, чтобы в отсутствие поля соответствующий уровень  $E_{\nu_1(0)}$  серии «1» вместе с его граничным значением  $E_{\nu_1(\infty)}$  содержался внутри интервала  $[E_{\nu_2(0)}; E_{\nu_2(\infty)}]$ . Смещение уровня  $E_{\nu_2}$  вверх с ростом напряженности внешнего поля  $f$  может приводить к выталкиванию уровня  $E_{\nu_1}$  и пересечению его собственного граничного значения. Возможность пересечения носит случайный характер, так как это определяется конкретными значениями элементов матрицы реакций (12), которые являются индивидуальными характеристиками молекулы  $H_2$  и не зависят от напряженности поля. В представленном на рис. 4 диапазоне изменения  $n_1$  и  $f$  такая ситуация наблюдается только для уровня  $n_1 = 24$ .

Перечисленные особенности в спектре промежуточных ридберговских состояний молекулы  $H_2$  приводят к необычному (в отличие от атомных систем с бесструктурным остовом) поведению автораспадных ширин  $\Gamma_n(f)$ , которые определяются выражением

$$\Gamma_\nu = \frac{2}{\pi} \left[ \frac{\gamma_1(z_2 - a_{22}) + \gamma_2(z_1 - a_{11}) + 2\gamma_{12}a_{12}}{\nu_1^3(z_2 - a_{22})(1 + z_1'^2) + \nu_2^3(z_1 - a_{11})(1 + z_2'^2)} \right] \quad (22)$$

(где  $z'_s = \text{tg}(\pi\nu_s)$ ,  $s = 1, 2$ ) и являются функционалом положения уровней в ридберговских молекулах  $XU^{**}$ . Зависимость автоионизационных ширин от  $f$  для ридберговских

уровней атомов (возбуждаемых за счет  $V$ -переходов с нижележащего состояния) непосредственно связана с наведенным внешним полем квантовым дефектом  $\mu_n(f)$  и имеет достаточно простой вид [8, 9]:

$$\Gamma_n(f) = \frac{2\gamma}{\pi n^3} \cos^2(\pi\mu_n(f)) \simeq \frac{Af^2}{1 + cf^4}, \quad (23)$$

где  $A$  и  $C$  — численные коэффициенты. Наличие относительно протяженных участков, на которых с ростом  $f$  возникает монотонное уменьшение ширины уровней  $\Gamma_n \propto 1/f^2$ , является наглядным свидетельством полевой стабилизации. Наиболее характерным признаком здесь служит то обстоятельство, что ридберговские уровни занимают положения, промежуточные между кулоновскими (т. е.  $\nu \rightarrow n \pm 1/2$  при  $f \rightarrow \infty$ ). Эта зависимость типична для атомов с бесструктурным остовом и имеет место при возбуждении как одной, так и двух ридберговских серий [9].

В молекулярных системах (вследствие взаимодействия ридберговских серий, отвечающих различным возбужденным состояниям ионного остова) регулярность расположения уровней нарушается и зависимости  $\Gamma_\nu(f)$  могут носить самый разнообразный характер. В частности, исчезает простая связь (23) между шириной уровня и его положением. Здесь, как и в малоуровневых системах [13–15], интерференционная стабилизация определяется не только взаимным расположением уровней, но и специальным соотношением параметров взаимодействия. Причем простое пересечение уровнем, принадлежащим одной из серий (например,  $\nu_2$ ), границы ридберговского интервала другой серии ( $\nu_1(\infty) = n_1 \pm 1/2$ ) к стабилизации не приводит. Интересно отметить, однако, что в окрестности точки пересечения распадные характеристики терма определяются одной из величин  $\gamma_1, \gamma_2$  (в данном случае  $\gamma_2$ ):

$$\Gamma_\nu = \frac{2\gamma_2}{\pi} \frac{1}{\nu_1^3(t_{12} + a_{12})^2 + \nu_2^3(t_{22} + a_{22})^2}. \quad (24)$$

Полученный результат вытекает из формулы (22), если воспользоваться решением уравнения (21) в окрестности этой точки, где  $\text{tg}(\pi\nu_1) = \infty$ ,  $\text{tg}(\pi\nu_2) = t_{22} + a_{22}$ .

Большинство состояний, соответствующих представленной на рис. 4 картине термов, не стабилизируется вообще: их ширины монотонно возрастают с ростом  $f$  (примером такого поведения является вид ширины уровня 23(1), приведенный на рис. 5). Тем не менее, часть из них (например, состояния  $\nu_1 = 24, \nu_2 = 14, 15, 16$  и 17) обнаруживают тенденцию к такой форме стабилизации, которая проявляется в наличии участков с небольшим уменьшением величины  $\Gamma_f$ . Однако в дальнейшем это уменьшение заменяется последующим ростом с увеличением напряженности поля, хотя и более плавным, чем на начальном участке кривой (где соответственно  $\Gamma \propto f^2$ ). И только одно состояние 15(1) обнаруживает поведение, сходное с описываемым формулой (23). Таким образом, можно утверждать, что при умеренных напряженностях поля, когда в соответствии с условием (1) параметр  $\eta \ll 1$  и полевые ширины ридберговских уровней много меньше расстояния между ними, стабилизационный эффект в виде  $\Gamma(f) \propto 1/f^2$  при  $f \rightarrow \infty$  практически не наблюдается.

Это объясняется тем, что при нарушении регулярности в расположении уровней с изменением  $n$  интерференционные явления в больших группах ридберговских состояний затруднены. И, следовательно, полного интерференционного вытеснения электрона из области сильного взаимодействия с ионным остовом в молекулах не происходит.

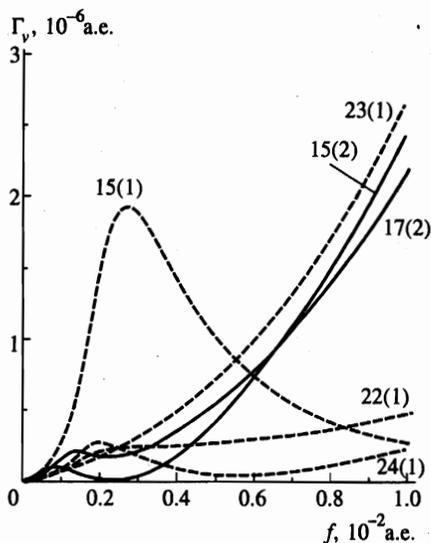


Рис. 5. Зависимость автоионизационных ширин ридберговских уровней оптических серий «1», «2» от напряженности внешнего поля

## 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе изложены основы теории многофотонной ионизации молекул с учетом сильных возмущений, вносимых внешним монохроматическим полем в промежуточные высоковозбужденные состояния. Конкретно речь идет о существенном изменении структуры ридберговских уровней, гибридизации взаимодействующих состояний и резкой зависимости их распадных характеристик от номера уровня. Эти явления имеют важное практическое значение, поскольку в прямых переходах в ридберговских состояниях участвуют лишь оптически разрешенные серии, тогда как изучение многофотонных или каскадных процессов требует достаточно высокой интенсивности поля.

Фотоионизация молекулы  $H_2$  с участием серий  $np0$  и  $np2$  оптической  $R(0)$ -ветви является яркой иллюстрацией эффекта сильной неадиабатической электрон-вращательной связи. Полевое возмущение состояний с различными вращательными квантовыми числами ( $N = 0$  и  $N = 2$ ) и, соответственно, двумя потенциалами ионизации описывается здесь трансцендентным уравнением (21), которое формально совпадает с двухкомпонентным уравнением Фано [3], однако содержит дополнительные, зависящие от внешнего поля, характеристики взаимодействия. Это открывает, по существу, возможность целенаправленного воздействия внешнего поля на структуру спектра возбужденных состояний и управления процессами с их участием.

Мы исследовали также распадные характеристики этих состояний и показали, что нарушение регулярности в расположении уровней (за счет сильного взаимодействия ридберговских состояний, отвечающих различным потенциалам ионизации) препятствует проявлению стабилизационного эффекта в ридберговских системах. Большинство состояний не стабилизируется вообще и характеризуется, как обычно, квадратичным по напряженности поля  $f$  уширением уровней ( $\Gamma_n \propto f^2$ ). Тем не менее, для некоторых состояний наблюдается немонотонный ход зависимости  $\Gamma_n(f)$ , который выражается в том, что  $\Gamma(f) \approx Af^2$  при малых  $f$ , когда параметр  $a_{ss'} \ll 1$ . Далее происходит

частичное сужение уровней, переходящее затем в плавный рост  $\Gamma_n(f) \approx Vf^2$  с коэффициентом пропорциональности  $B$ , существенно меньшим  $A$ . Такие зависимости  $\Gamma_n(f)$  типичны для ридберговских состояний молекул, возбуждаемых в результате квазирезонансных  $V$ -переходов с нижележащего уровня при достаточно умеренных полях (когда  $\Gamma_n \ll 1/n^3$ ). Вместе с тем, они существенно отличаются от соответствующих зависимостей для атома водорода или простых атомов с бесструктурным остовом.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 96-03-34113).

## Литература

1. H. Samble, Phys. Rev. A **7**, 2203 (1973).
2. Я. Б. Зельдович, УФН **110**, 139 (1973).
3. U. Fano, Phys. Rev. **2**, 353 (1970).
4. M. Gavrilu and J. Z. Kaminski, Phys. Rev. Lett. **52**, 613 (1984).
5. R. M. Potvliege and R. Shakeshaft, Phys. Rev. A **40**, 306 (1985).
6. Q. Su, H. Eberly, and J. Javanien, Phys. Rev. Lett. **64**, 862 (1990).
7. А. М. Мовсесян, М. В. Федоров, ЖЭТФ **99**, 411 (1991).
8. Г. К. Иванов, Г. В. Голубков, ЖЭТФ **99**, 1404 (1991).
9. Г. К. Иванов, Г. В. Голубков, Д. М. Манаков, ЖЭТФ **106**, 1306 (1994).
10. Г. В. Голубков, Г. К. Иванов, ЖЭТФ **80**, 1321 (1981).
11. G. Herzberg and Ch. Jungen, J. Mol. Spectr. **41**, 425 (1972).
12. K. Nakashima, H. Takagi, and H. Nakamura, J. Chem. Phys. **86**, 726 (1987).
13. M. Aymar, J. Phys. B **18**, L763 (1985).
14. H. Frederich and D. Wintgen, Phys. Rev. A **32**, 3231 (1985).
15. Н. П. Полуэктов, М. В. Федоров, ЖЭТФ **114**, 821 (1998).