

ДИССОЦИАТИВНАЯ РЕКОМБИНАЦИЯ ЭЛЕКТРОНОВ И МОЛЕКУЛЯРНЫХ ИОНОВ O_2^+ В ПОЛЕ ИНТЕНСИВНОГО ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ В ВИДИМОЙ ОБЛАСТИ СПЕКТРА

Г. В. Голубков*, М. Г. Голубков, А. Н. Романов

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

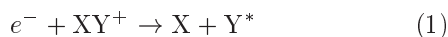
Поступила в редакцию 18 сентября 2001 г.

Исследована низкотемпературная реакция диссоциативной рекомбинации $e^- + O_2^+ \rightarrow O(^1D) + O(^3P)$, протекающая в поле монохроматического лазерного излучения в видимой области спектра. Анализ проведен в рамках теории многоканального квантового дефекта с использованием стационарного формализма матрицы радиационных столкновений. Рассчитаны зависимости сечения реакции от энергии падающего электрона, напряженности и частоты внешнего электромагнитного поля, а также угла между направлениями пучка электронов и вектора напряженности для линейно поляризованного излучения. Показано, что при определенном выборе этих параметров сечение возрастает на несколько порядков, что позволяет говорить о возможности лазерного стимулирования данной реакции.

PACS: 34.80.Qb, 42.50.Hz

1. ВВЕДЕНИЕ

Реакция диссоциативной рекомбинации медленных электронов e^- и молекулярных ионов XY^+



играет важную роль в процессах, протекающих в ионосфере и верхних слоях атмосферы Земли, и является предметом интенсивного экспериментального и теоретического исследования [1]. Изучение этой реакции в присутствии внешнего электромагнитного поля также имеет большое значение как для теории радиационных столкновений, так и в связи с развитием методов лазерного стимулирования элементарных процессов с участием атомов и молекул [2].

При условии ($\hbar = m_e = e = 1$)

$$pf\omega_f^{-2} \ll 1, \quad p = \sqrt{2E_e}, \quad (2)$$

(p — импульс падающего электрона, f и ω_f — амплитуда напряженности и частота электромагнитного поля) амплитуда колебаний электрона много меньше его длины волны и внешнее поле не влияет

на движение электрона, т. е. он обладает определенной энергией E_e . Если поле не приводит к дипольно-разрешенным переходам в изолированном ионе XY^+ , то наиболее эффективно оно воздействует на состояния, образующиеся на промежуточном этапе процесса, так как полевое воздействие на систему (электрон + мишень) здесь возможно только при наличии ее внутренней структуры [3]. Для положительных молекулярных ионов эта структура связана с образованием промежуточного комплекса XY^{**} . При условии (2) влияние электромагнитного поля должно проявляться на стадии формирования этого комплекса, когда движение электрона является многоканальным. Заметим, что задача о влиянии сильного электромагнитного поля на промежуточный комплекс отличается от традиционных нестационарных задач по теории взаимодействия лазерного излучения с атомами и молекулами [4–6]. Отличие заключается в невозможности (в квантовых условиях) зафиксировать момент возникновения промежуточного комплекса и в необходимости проводить исследование во взаимосвязи закрытых каналов с континуумами.

Следует пояснить, что представляет собой сильное лазерное излучение. Мы имеем ввиду внешнее

*E-mail: golubkov@center.chph.ras.ru

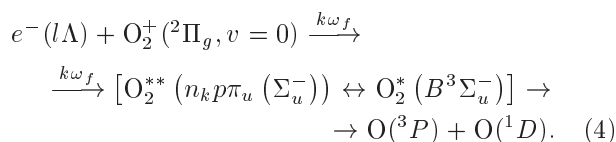
поле, которое мало по сравнению с внутриатомным (для основного состояния атома водорода, например, напряженность поля $f_a \approx 5 \cdot 10^9$ В/см, что соответствует интенсивности излучения порядка 10^{17} Вт/см²), однако сильно смешивает промежуточные ридберговские состояния, являющиеся стационарными (или квазистационарными) в его отсутствие. Тогда коэффициенты смешивания оказываются большими и теория возмущений становится неприменима.

Дополнительное ограничение на величину напряженности внешнего поля

$$fD \ll 1, \quad (3)$$

где D — дипольный момент перехода, позволяет при описании реакции (1) ограничиться учетом двух типов переходов: безызлучательного ($k = 0$) и вынужденного ($k = 1$) с излучением одного фотона. Индекс k обозначает изменение числа фотонов в системе.

Настоящая работа посвящена исследованию реакции диссоциативной рекомбинации медленных электронов с молекулярными ионами O_2^+ , протекающей за счет прямого и резонансных безызлучательных переходов ($k = 0$) в континуум ($B^3\Sigma_u^-$) Шумана–Рунге, а также свободно-связанных радиационных переходов ($k = 1$) в преддиссоционные ридберговские состояния $n_1p\pi_u$ (Σ_u^-) под действием интенсивного монохроматического лазерного излучения в видимой области спектра ($23000 \text{ см}^{-1} < \omega_f < 25000 \text{ см}^{-1}$):



Здесь n_k — главное квантовое число при заданном значении k , v — колебательное квантовое число, l и Λ — орбитальный момент электрона и его проекция на ось молекулы. Энергия электрона считается малой и лежит в диапазоне $0 < E_e < \omega$, где ω — частота колебаний иона. Поэтому мы пренебрегаем связанно-связанными дипольно-разрешенными переходами из резонансных промежуточных ридберговских состояний $n_0l\Lambda_g$ в преддиссоционные состояния $n_1p\pi_u$ ($^3\Sigma_u^-$), поскольку их вклад по отношению к ведущей $n_0p\pi_u$ -серии оказывается небольшим [7]. Мы исключаем также прямые радиационные переходы из состояний $n_0l\Lambda_g$ в континуум Шумана–Рунге и во взаимодействующее с ним низколежащее ридберговское состояние $3p\pi_u$ ($^3\Sigma_u^-$), так как в рассмат-

риваемой области спектра они не представляют интереса. Кроме того, мы пренебрегаем безызлучательными переходами в диссоциативное состояние $2^3\Pi_g$, коррелирующее на бесконечности с продуктами реакции (4), так как, согласно [8], его терм пересекает ионный терм в окрестности правой точки поворота вибронного состояния ($v = 3$) и конфигурационная связь здесь мала.

Исследование проведено в рамках теории многоканального квантового дефекта с использованием стационарного формализма матрицы радиационных столкновений [3]. Стационарный подход является справедливым, если длительность лазерного излучения существенно превышает характерные времена внутримолекулярных переходов промежуточного комплекса. Например, времена преддиссоциации высоковозбужденной молекулы XU^{**} имеют порядок 10^{-11} с. Типичные лазеры с перестраиваемой частотой, которые широко используются в различных фотопроцессах, имеют интенсивность в пределах 10^{12} – 10^{14} Вт/см², длительность импульса $\tau \sim 10^{-8}$ с и скважность $\Delta\tau \sim 10^{-3}$ с. Уширение за счет эффектов насыщения и вращательное уширение здесь не превышают 10^{-1} см⁻¹, а доплеровское устраняется обычным способом с помощью расщепления светового пучка [9]. Поскольку точность измерения энергетической зависимости сечений реакции (1) не больше, чем $\Delta E \sim 10^{-3}$ эВ, существующий в импульсе разброс по частоте внешнего излучения ω_f можно не учитывать, считая излучение монохроматическим.

С учетом принятых ограничений нами проанализированы зависимости сечения реакции (4) от частоты и напряженности внешнего поля, а также от угла между направлениями пучка электронов и вектора напряженности линейно поляризованного лазерного излучения.

2. ИНТЕГРАЛЬНЫЙ ВАРИАНТ ТЕОРИИ МНОГОКАНАЛЬНОГО КВАНТОВОГО ДЕФЕКТА

Считая внешнее электромагнитное поле классическим (полагая, что среднее число фотонов велико, $N_0 \gg 1$), будем описывать взаимодействие системы $XU^+ + e^-$ с этим полем периодической по времени зависимостью

$$\mathbf{u}_f = 2\mathbf{V}^f \cos \omega_f t, \quad \mathbf{V}^f = \frac{D\mathbf{f}}{2}. \quad (5)$$

Тогда при условии (2) исследование может быть выполнено в рамках стационарной теории многоканаль-

ного квантового дефекта, в которой наличие поля учитывается введением квазиэнергетических состояний и связанных с ними новых каналов движения [3]. Последующий анализ основан на информации об адиабатических термах промежуточного ридберговского комплекса XU^{**} . Мы будем ориентироваться также на адиабатическую по отношению к вращению область спектра $Bn^3 \ll 1$ (B — вращательная постоянная иона, n — главное квантовое число ридберговского уровня), когда молекулярная ось в процессе столкновения считается фиксированной и рассмотрение проводится в системе координат, связанной с молекулой. Нулевой гамильтониан \mathbf{H}_0 определим на кулоновском базисе таким образом, чтобы все взаимодействия в изолированной (adiaбатической) конфигурации $X+Y^*$ учитывались точно. Тогда в полном гамильтониане системы

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + \mathbf{V}$$

оператор \mathbf{V} является суммой

$$\mathbf{V} = \mathbf{V}^e + \mathbf{V}^f, \quad (6)$$

где оператор электростатического взаимодействия

$$\mathbf{V}^e = \mathbf{V}_{nc} + \mathbf{V}^{CI} \quad (7)$$

включает в себя некулоновскую часть взаимодействия с ионным остовом \mathbf{V}_{nc} и конфигурационное взаимодействие \mathbf{V}^{CI} (связывающее конфигурации $e^- + XY^+$ и $X + Y^*$, которые мы обозначим соответственно индексами q и β). Потребуем также, чтобы кулоновские $|q_k\rangle$ и диссоциативные $|\beta_k\rangle$ базисные волновые функции были нормированы по шкале энергий как

$$\langle q_k(E)|q_{k'}(E')\rangle = \langle \beta_k(E)|\beta_{k'}(E')\rangle = \pi\delta(E - E')\delta_{kk'}.$$

Здесь полная энергия системы E отсчитывается от основного состояния иона. Особенность этих волновых функций состоит в том, что на расстояниях r от ионного остова порядка атомных ($r \sim 1$) они описывают быстрый электрон и медленную ядерную подсистему, т. е. являются адиабатическими. Функции $|\beta_k\rangle$ могут быть независимо рассчитаны в приближении Борна–Оппенгеймера традиционными методами квантовой химии. При этом матричные элементы $\langle q_k|\mathbf{V}^e|q'_k\rangle$ ответственны за вибранные переходы в системе $e^- + XY^+$ и диагональны по k , величины $\langle q_k|\mathbf{V}^e|\beta_k\rangle$ описывают конфигурационное взаимодействие состояний $e^- + XY^+$ и $X + Y^*$, а элементы оператора \mathbf{V}^f осуществляют связь между состояниями с $k, k' = \pm 1$.

2.1. Основные уравнения теории

Теория многоканального квантового дефекта дает следующее фундаментальное уравнение для \mathbf{T} -матрицы радиационного многоканального рассеяния [7]:

$$\mathbf{T} = \mathbf{t} + \mathbf{t} \sum_{v,k} |q_k\rangle \langle q_k| \text{ctg}(\pi\nu_{vk}) \mathbf{T} - it \sum_{\beta,k} |\beta_k\rangle \langle \beta_k| \mathbf{T}, \quad (8)$$

где $\nu_{vk} = (-2\varepsilon_{vk})^{-1/2}$ — эффективное главное квантовое число, соответствующее энергии электрона

$$\varepsilon_{vk} = E_e - v\omega_v - k\omega_f.$$

Оператор \mathbf{t} описывает взаимодействие электрона с ионным остовом в присутствии электромагнитного поля и удовлетворяет интегральному уравнению

$$\mathbf{t} = \mathbf{V} + \mathbf{V}\mathbf{G}\mathbf{t}, \quad (9)$$

где гриновский оператор \mathbf{G} является гладкой функцией от энергии E и представлен вкладами ридберговских $e^- + XY^+$ (за вычетом полюсных особенностей, связанных с проявлением дискретной структуры уровней кулоновского центра) и диссоциативных $X + Y^*$ состояний, т. е.

$$\mathbf{G} = \frac{1}{\pi} \sum_{v,k} P \int \frac{|q_k\rangle \langle q_k|}{\varepsilon_{vk} - \varepsilon} d\varepsilon + \frac{1}{\pi} \sum_{\beta,k} P \int \frac{|\beta_k\rangle \langle \beta_k|}{E - k\omega_f - \varepsilon_\beta} d\varepsilon_\beta. \quad (10)$$

Здесь P — символ интеграла в смысле главного значения. Заметим, что оператор \mathbf{G} определен без учета взаимодействия \mathbf{V} .

Уравнение (8) допускает алгебраический способ построения унитарной \mathbf{S} -матрицы рассеяния (связанной с \mathbf{T} -оператором соотношением $\mathbf{S} = \mathbf{I} - 2i\mathbf{T}$) независимо от числа учитываемых каналов движения. Элементы $T_{q_m q_{m'}}$ и $T_{q_m \beta_{m'}}$ с индексами открытых каналов (где $E > v\omega_v + k\omega_f$ и функции $\text{ctg}(\pi\nu_{vk}) = -i$) характеризуют амплитуды неупругого рассеяния и реакции диссоциативной рекомбинации (1). При этом малость конфигурационной связи в сочетании с параметром $a_0/R_e^+ \ll 1$ (a_0 — амплитуда нулевых колебаний, R_e^+ — равновесное расстояние) позволяет ограничиться учетом конечного числа вибранных состояний.

2.2. Элементы t -матрицы реакций

Матрица реакций в уравнении (8) представляет собой сумму двух операторов, характеризующих электростатическое и полевое взаимодействия

$$\mathbf{t} = \mathbf{t}^e + \mathbf{t}^f. \quad (11)$$

Элементы электростатического взаимодействия определяются как [7]

$$\begin{aligned} t_{v_k v'_k}^e &= t_{v_k v'_k}^{(0)} + \frac{1}{\pi} \sum_{\beta} P \int \frac{V_{v_k \beta k}^e V_{\beta k v'_k}^e}{E - k\omega_f - \varepsilon_{\beta}} d\varepsilon_{\beta}, \\ t_{v_k \beta k}^e &= V_{v_k \beta k}^e + \frac{1}{\pi} \sum_{v'} P \int \frac{t_{v_k v'_k}^{(0)} V_{v'_k \beta k}^e}{\varepsilon_{v'k} - \varepsilon} d\varepsilon, \\ t_{v_k v'_k}^{(0)} &= -\langle \chi_v | \text{tg}(\pi \mu_{l\Lambda}) | \chi_{v'} \rangle \delta_{kk'}, \end{aligned} \quad (12)$$

где $\mu_{l\Lambda}$ — адиабатический квантовый дефект уровня (без учета конфигурационного взаимодействия \mathbf{V}^{CI}).

Второе слагаемое в (11), ответственное за эффективное взаимодействие с внешним полем, с точностью до квадратичных по \mathbf{V}^f членов имеет вид

$$\mathbf{t}^f = [1 + \mathbf{V}^e \mathbf{G}(E)] [\mathbf{V}^f + \mathbf{V}^f \mathbf{G}(E) \mathbf{V}^f] \times [1 + \mathbf{G}(E) \mathbf{V}^e]. \quad (13)$$

В линейном по \mathbf{V}^f приближении матричные элементы оператора \mathbf{t}^f равны

$$t_{vv'}^f(l\Lambda \rightarrow l_{\beta}\Lambda_{\beta}) = \frac{1}{2} f r(l\Lambda \rightarrow l_{\beta}\Lambda_{\beta}) S^{l\Lambda, l_{\beta}\Lambda_{\beta}} \delta_{vv'}, \quad (14)$$

где $l\Lambda$ — ридберговские состояния, разрешенные правилами отбора при радиационном переходе в конечное $l_{\beta}\Lambda_{\beta}$ -состояние системы. Для радиальных частей свободносвязанных дипольных переходов, определенных на искаженном взаимодействием с остовом кулоновском базисе, имеем [10]

$$\begin{aligned} r(l\Lambda \rightarrow l_{\beta}\Lambda_{\beta}) &= \frac{1}{\pi} \Gamma\left(\frac{2}{3}\right) \left(\frac{4}{3}\right)^{1/3} \omega_f^{-5/3} \times \\ &\times \cos \left[\pi \left(\Delta \mu_{l_{\beta}\Lambda_{\beta}, l\Lambda} + \frac{1}{6} \right) \right], \end{aligned} \quad (15)$$

$$\Delta \mu_{l_{\beta}\Lambda_{\beta}, l\Lambda} = \mu_{l_{\beta}\Lambda_{\beta}}(R_e^+) - \mu_{l\Lambda}(R_e^+).$$

Угловые части матричного элемента (14) в системе координат, связанной с осью молекулы, даются выражением

$$\begin{aligned} S^{l\Lambda, l'\Lambda'} &= \sqrt{\frac{4\pi(2l'+1)}{3(2l+1)}} \times \\ &\times (l'100|l0)(l'1\Lambda'\Lambda - \Lambda'|l\Lambda) Y_{1, \Lambda-\Lambda'}^* \left(\frac{\mathbf{f}}{f} \right), \end{aligned} \quad (16)$$

где $Y_{l\Lambda-\Lambda'}(\mathbf{f}/f)$ — шаровая функция [11], \mathbf{f} — вектор напряженности внешнего электромагнитного поля.

2.3. Парциальные и полное сечения реакции диссоциативной рекомбинации

Ниже будем полагать, что молекулярный ион XY^+ находится в основном колебательном состоянии $v = 0$. Тогда наибольший вклад в реакцию вносят безызлучательные переходы с образованием ридберговских комплексов XY^{**} в состояниях $v_0 = 1$, $k = 0$ и переходы в состояния $v_1 = 0$, $k = 1$, сопровождающиеся излучением кванта поля. В системе координат, связанной с осью молекулы, парциальные амплитуды этих переходов с учетом малости элементов (12) и (14) (в двухканальном приближении по вибронной связи) имеют вид

$$\begin{aligned} T_{0_0\beta_0} &= \frac{t_{0_0\beta_0}^e (z_{10} + i\gamma_{1_0}^f) + t_{1_0\beta_0}^e t_{1_0 0_0}^e}{z_{10} + i\gamma_{1_0}}, \\ T_{0_0\beta_1} &= \frac{t_{0_0 0_1}^f (l\Lambda \rightarrow l_{\beta}\Lambda_{\beta}) t_{0_1\beta_1}^e (l_{\beta}\Lambda_{\beta})}{z_{01} + i\gamma_{0_1}}, \end{aligned} \quad (17)$$

где

$$z_{vk}(E_e l\Lambda) = \text{tg}(\pi \nu_{vk}(E_e)) - t_{v_k v_k}^e(l\Lambda).$$

Скорости распада из $l_{\beta}\Lambda_{\beta}$ -состояний, входящие в (17), выглядят следующим образом:

$$\gamma_{1_0} = \gamma_{1_0}^i + \gamma_{1_0}^{\beta} + \gamma_{1_0}^f, \quad \gamma_{0_1} = \gamma_{0_1}^{\beta} + \gamma_{0_1}^f \quad (18)$$

и включают парциальные скорости автоионизации γ^i , преддиссоциации γ^{β} и полевого распада γ^f , которые выражаются через матричные элементы:

$$\begin{aligned} \gamma_{v_k}^i &= |t_{v_k(v-1)_k}^e|^2, \quad \gamma_{v_k}^{\beta} = |t_{v_k \beta k}^e|^2, \\ \gamma_{v_k}^f &= \sum_{l\Lambda} \left| t_{v_k v_{k-1}}^f(l\Lambda \rightarrow l_{\beta}\Lambda_{\beta}) \right|^2. \end{aligned}$$

Полное сечение реакции диссоциативной рекомбинации для перехода в диссоциативный β -канал имеет вид

$$\begin{aligned} \sigma_{0\beta}(\theta_e) &= \frac{8\pi^2}{E_e} g \times \\ &\times \sum_{k=0,1} \left\langle \left| \sum_{l\Lambda} i^l e^{i\delta_l} Y_{l\Lambda}^*(\mathbf{n}) T_{0_0\beta k}(l\Lambda \rightarrow l_{\beta}\Lambda_{\beta}) \right|^2 \right\rangle, \quad (19) \\ \delta_l &= \arg \left(\Gamma \left(l + 1 - \frac{i}{p} \right) \right). \end{aligned}$$

Здесь вектор \mathbf{n} задает направление пучка падающих электронов относительно оси молекулы XY , θ_e —

угол между векторами \mathbf{n} и \mathbf{f} , g — спиновый множитель, $\Gamma(x)$ — гамма-функция, символ $\langle \dots \rangle$ обозначает усреднение по всем возможным ориентациям молекул.

Подставляя (17) в (19), перепишем его в виде суммы

$$\sigma_{0\beta} = \sigma_{0_0\beta_0} + \sigma_{0_0\beta_1}, \quad (20)$$

где первое слагаемое

$$\sigma_{0_0\beta_0} = \frac{8\pi^2}{E_e} g \left\langle \sum_m |D_{\Lambda m}^{*l}(0, \theta, \pi - \varphi) \times Y_{lm}^*(\theta_e \varphi_e) T_{0_0\beta_0}(l\Lambda \rightarrow l_\beta \Lambda_\beta)|^2 \right\rangle \quad (21)$$

описывает безызлучательный переход ($k = 0$), а второе

$$\sigma_{0_0\beta_1} = \frac{2\pi^2 f^2}{E_e} g \left\langle \frac{\tilde{\gamma}_{0_1}^f(\mathbf{n}, \mathbf{f}) \gamma_{0_1}^\beta}{z_{0_1}^2(l_\beta \Lambda_\beta) + \gamma_{0_1}^2} \right\rangle \quad (22)$$

отвечает за переход, сопровождающийся излучением кванта поля ($k = 1$). Выражение (22) наглядно демонстрирует возникновение дополнительной интерференционной структуры сечения (20) за счет вклада $l\Lambda$ -каналов в индуцированное полем заселение преддиссоционных $n_1 l_\beta \Lambda_\beta$ -состояний.

При вычислении величины $\tilde{\gamma}_{0_1}^f(\mathbf{n}, \mathbf{f})$ удобно, как и в (21), перейти в систему координат, где выделенным является направление вектора \mathbf{f} . Тогда эта величина определяется как

$$\tilde{\gamma}_{0_1}^f(\mathbf{n}, \mathbf{f}) = \left| \sum_{l\Lambda, m} r(l\Lambda \rightarrow l_\beta \Lambda_\beta) \sqrt{\frac{4\pi(2l_\beta + 1)}{3(2l + 1)}} \times (l_\beta 100 | l 0) (l_\beta 1 \Lambda_\beta \Lambda - \Lambda_\beta | l \Lambda) D_{\Lambda m}^{*l}(0, \theta, \pi - \varphi) \times Y_{1, \Lambda_\beta - \Lambda}(\theta, 0) Y_{lm}^*(\theta_e, \varphi_e) e^{i\delta_l} \right|^2, \quad (23)$$

$$m = \pm l, \pm(l - 1), \dots, \pm 1, 0.$$

Здесь $D_{\Lambda m}^l(\alpha, \beta, \gamma)$ — обобщенная сферическая волновая функция Вигнера [11], θ и φ , θ_e и φ_e — сферические углы, задающие соответственно направление оси молекулы и пучка падающих электронов относительно направления вектора \mathbf{f} . При этом неусредненные по углам выражения для парциальных сечений (21) и (22) зависят от θ и разности $\varphi - \varphi_e$. По ним в дальнейшем выполняется соответствующее усреднение.

Общие свойства сечения (20) можно установить из вида амплитуд (17). Энергетическая зависимость

$\sigma_{0\beta}(E_e)$ должна иметь ярко выраженную резонансную структуру, образованную наложением двух типов ридберговских серий. Первый тип соответствует $l_\beta \Lambda_\beta$ -серии вибронных резонансов закрытого ($v = 1$) канала, сходящейся к порогу $E_e = \omega$. Второму должен включать последовательность индуцированных полем брейт-вигнеровских резонансов от совокупности группы оптически разрешенных $l\Lambda$ -серий, сходящихся к порогу $E_e = \omega_f$. Так как $\omega \ll \omega_f$, в рассматриваемой области энергий $0 < E_e < \omega$ эти резонансы достаточно редки и могут вообще отсутствовать.

Особенности поведения парциального и полного сечений в зависимости от напряженности внешнего поля можно охарактеризовать следующим образом. При малых f основным фактором воздействия на парциальное сечение безызлучательного перехода (21) должно быть уширение резонансных линий $l_\beta \Lambda_\beta$ -серии, которое становится существенным при $\Gamma^f > \Gamma^e$, где естественная и полевая полуширины даются выражениями

$$\Gamma^e = \frac{\gamma^i + \gamma^\beta}{\pi n_1^3}, \quad \Gamma^f = \frac{\gamma^f}{\pi n_0^3},$$

(что соответствует $f \geq 10^{-4}$ ат. ед.). При больших напряженностях поля $f > 10^{-2}$ ат. ед. сечение $\sigma_{0_0\beta_0}$ перестает зависеть от f и сводится к выражению

$$\sigma_{0_0\beta_0} = \frac{2\pi}{E_e} g \gamma_{0_0}^\beta,$$

которое описывает прямой переход в диссоциативный континуум (без участия промежуточных ридберговских состояний) в отсутствие поля.

Зависимость полного сечения (20) от f , очевидно, будет более сложной. Так, при малой напряженности (больше или порядка 10^{-4} ат. ед.) высота пиков индуцированных полем резонансов должна возрастать как f^2 . В области $f \sim 10^{-3} - 10^{-2}$ ат. ед. сечение будет увеличиваться, приводя к формированию четкой резонансной структуры. Дальнейший рост напряженности (вплоть до $f \sim 10^{-1}$ ат. ед.) приведет к сглаживанию общей картины и уширению полевых резонансов на фоне медленно меняющейся зависимости от f .

Нетрудно также установить зависимость сечения от частоты ω_f внешнего излучения. Очевидно, что оно должно достигать максимума при таком значении частоты, когда в интересующий нас интервал энергии электрона $0 < E_e < \omega$ попадают лазерно-индуцированные ридберговские состояния $n_1 l_\beta \Lambda_\beta (v = 0)$ закрытого канала с порогом возбуждения $E_e = \omega_f$ для небольших значений главного квантового числа n_1 .

3. ВОЛНОВЫЕ ФУНКЦИИ И ТЕРМЫ МОЛЕКУЛЫ O₂

Волновые функции промежуточных ридберговских состояний при заданном выборе гамильтониана H_0 записываются как

$$|q_k\rangle = \pi^{1/2} \phi_{\nu_k l}(r) \varphi_+(\mathbf{x}) \chi_v(R) Y_{l\Lambda} \left(\frac{\mathbf{r}}{r} \right) |k\rangle, \quad (24)$$

где $\varphi_+(\mathbf{x})$ — электронная волновая функция иона XU^+ , $\{\mathbf{x}\}$ — совокупность координат электронов остова, R — расстояние между ядрами, $|k\rangle$ — фотонная часть полной волновой функции (24). Регулярная в нуле радиальная кулоновская волновая функция $\phi_{\nu_k l}$ на расстояниях

$$\left(l + \frac{1}{2} \right)^2 \ll r \ll |E_e|^{-1}$$

имеет вид [10]

$$\phi_{\nu_k l} = \left(\frac{2}{\pi^2 r^3} \right)^{1/4} \sin \left[\sigma_l(r) - \pi \left(l + \frac{1}{4} \right) \right]. \quad (25)$$

При небольших значениях $l \ll |\varepsilon_{\nu_k}|^{-1/3}$ в первом порядке по малому параметру $r|\varepsilon_{\nu_k}|$ квазиклассическая фаза равна

$$\sigma_l(r) = (8r)^{1/2} + \frac{1}{3}(2r^3)^{1/2} |\varepsilon_{\nu_k}|.$$

Для ядерных волновых функций $\chi_{\beta_k}(R)$ можно воспользоваться квазиклассическим приближением, а также тем обстоятельством, что в случае достаточно «крутого» диссоциативного термина $U_\beta(R)$ в окрестности классической точки поворота R_k^* , где

$$\varepsilon_k = E - k\omega_f = U_\beta(R_k^*),$$

при условии $U'_\beta a_0 \gg \omega$ справедливо приближение Винамса–Штюкельберга [12]:

$$\chi_{\beta_k}(R) = |U'_\beta(R)|^{-1/2} \delta(R - R_k^*(\varepsilon_k)). \quad (26)$$

Полагая, что в рассматриваемой квантовой системе существует только один диссоциативный β -канал, для элементов $t_{\nu_k \nu'_k}^e$ в (12) имеем

$$t_{\nu_k \nu'_k}^e = t_{\nu_k \nu'_k}^{(0)} + \frac{1}{\pi} P \int \frac{V_\beta^2(R) \chi_{\nu_k}(R) \chi_{\nu'_k}(R)}{\varepsilon_k - U_\beta(R)} dR. \quad (27)$$

Здесь $V_\beta(R)$ — электронная часть конфигурационного взаимодействия, связанная с величиной расщепления ридберговского $l_\beta \Lambda_\beta$ - и диссоциативного β -термов соотношением

$$\Delta_{n_k \beta} = \frac{2V_\beta}{(\pi n_k^3)^{1/2}}.$$

Для оценки положения вибронных $n_0 l_\beta \Lambda_\beta$ ($v = 1$) и индуцированных полем $n_1 l_\beta \Lambda_\beta$ ($v = 0$) резонансных уровней удобно использовать адиабатический квантовый дефект [7]

$$\tilde{\mu}_{n_k l \Lambda}(R) = \mu_{n_k l \Lambda}(R) + \Delta \mu_{n_k l \Lambda}(R). \quad (28)$$

Величина сдвига $\Delta \mu_{n_k l \Lambda}$ обусловлена вторым слагаемым в (27) и дается выражением

$$\Delta \mu_{n_k l \Lambda}(R) = \frac{1}{\pi} \arctg \left[\frac{\pi V_\beta^2(R)}{U_\beta(R) + k\omega_f - U_{n_k l \Lambda}^{**}(R)} \right], \quad (29)$$

в котором ридберговский терм определяется как

$$U_{n_k l \Lambda}^{**}(R) = U_i(R) - \frac{1}{2(n_k - \tilde{\mu}_{n_k l \Lambda}(R))^2}.$$

Вблизи положения равновесия $R = R_e^+$ этот сдвиг принимает следующий вид:

$$\Delta \mu_{n_k l \Lambda}(R_e^+) = \frac{1}{\pi} \arctg \left[\frac{\pi V_\beta^2(R_e^+)}{\varepsilon_0 + k\omega_f} \right], \quad (30)$$

$$\varepsilon_0 = U_\beta(R_e^+) - U_i(R_e^+).$$

Если $\varepsilon_0 + k\omega_f < 0$, то конфигурационный сдвиг является отрицательным и соответствующий уровень повышается. В противоположном случае этот уровень понижается. Последнее имеет место для молекулы O₂.

3.1. Потенциальные кривые

Диабатический валентный терм ${}^3\Sigma_u^-$ и ионный терм рассчитывались нами в рамках программы GAMESS [13] методом многоссылочного двойного конфигурационного взаимодействия (MRD-CI) [14] с ссылочными конфигурациями, полученными методом CASSCF (Complete Active Space Self Consistent Field) [15] по полному валентному пространству ($2\sigma_g, 2\sigma_u, 3\sigma_g, 1\pi_u, 1\pi_g, 3\sigma_u$) в одноэлектронном базисе [$6s, 3p, 2d, 1f$], взятом из [16]. При этом отсутствие диффузных гауссовых функций обеспечило получение диабатических валентных термов без примеси ридберговских состояний. Расчет термина ${}^3\Sigma_u^-$ проводился в симметрии D_{2h} с усреднением волновой функции по двум нижним состояниям. Здесь использовалось 48 ссылочных конфигураций, последующий же расчет по методу

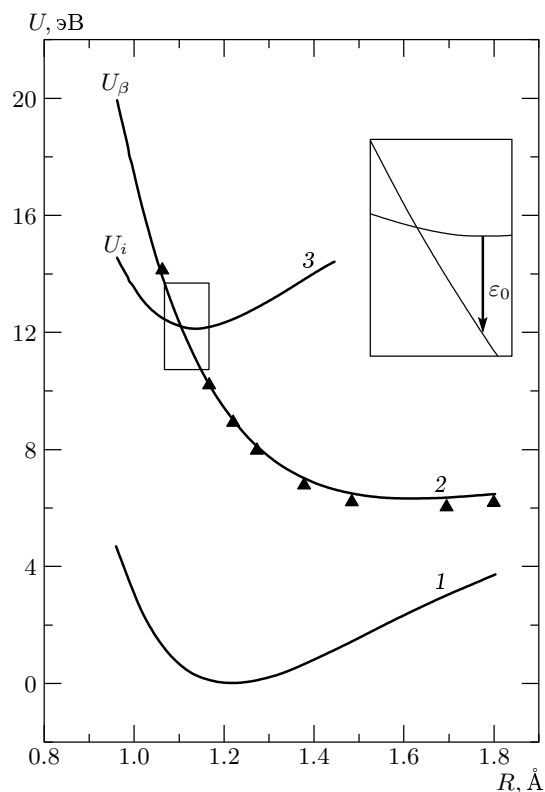


Рис. 1. Потенциальные кривые основного $X^3\Sigma_g^-$ - (1), электронно-возбужденного $B^3\Sigma_u^-$ - (2) и ионного $X^2\Pi_g^-$ - (3) состояний молекулы O_2 , энергия которых отсчитывается от $X^3\Sigma_g^-$ -состояния. Сплошные линии — результаты нашего расчета, треугольники — данные [18]

MRD-CI выполнялся с учетом 1189512 конфигураций CSF (Configuration State Function). Соответствующая волновая CASSCF-функция иона вычислялась с усреднением по двум вырожденным компонентам $^2\Pi_g^-$ -состояния. При этом расширение MRD-CI включало 1564542 конфигурации CSF. Рассчитанный нами ионный терм немного занижен по энергии вследствие характерных особенностей самого метода MRD-CI. Его потребовалось сдвинуть вверх по шкале энергии, как это обычно делается (см., например, [16]), чтобы воспроизвести экспериментальное значение потенциала ионизации [17]. Окончательные результаты приведены на рис. 1. Оказалось, что рассчитанные термы хорошо согласуются с данными [18], а энергия прямого перехода $\epsilon_0 = 0.713$ эВ. Поэтому для электронной части конфигурационного взаимодействия $V_\beta(R)$ мы воспользовались результатами [18].

4. СЕЧЕНИЕ РЕАКЦИИ $e^- + O_2^+$ ВО ВНЕШНЕМ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОМ ПОЛЕ

Расчет сечения реакции (4) был выполнен в 7-канальном приближении (пять открытых каналов ($v = 0$), один закрытый ($v = 1$) и один открытый диссоциативный β -канал) по формулам (20)–(23). В интересующей нас области энергии $E_e \leq 0.6$ эВ резонансные вибронные состояния с $v \geq 2$ отсутствуют, и использование такого приближения вполне оправдано [19]. Для величины адиабатического квантового дефекта промежуточной серии $p\pi_u(^3\Sigma_u^-)$ было принято значение $\mu_{p\pi_u}(R_e^+) = 0.74$ [20], а значения производных, найденные на основании данных [21], равны

$$\mu'_{p\pi_u}(R_e^+) = 0.07, \quad \mu''_{p\pi_u}(R_e^+) = 0.02.$$

Аналогично определялись соответствующие параметры для входных каналов s_σ , d_σ , d_π и d_δ . Факторы Франка–Кондона, входящие в определение парциальных скоростей преддиссоциации $\gamma_{v_k}^\beta$, рассчитаны с колебательными волновыми функциями Морзе [22] для ионного термина $U_i(R)$ и с волновыми функциями (26) для диссоциативного термина $U_\beta(R)$. Эти термы приведены на рис. 1.

4.1. Энергетическая зависимость сечения

Зависимость сечения от энергии падающего электрона E_e для различных значений напряженности поля f , рассчитанная с параметрами $\omega_f = 24040$ см $^{-1}$ и $\theta_e = \pi/2$, представлена на рис. 2. В отсутствие поля ($f = 0$) наблюдается характерная резонансная фано–фешбаховская структура, образованная в результате безызлучательного перехода с заселением промежуточной ридберговской серии $n_0 p\pi_u(^3\Sigma_u^-, v_0 = 1)$, которая распадается в диссоциативный континуум Шумана–Рунге ($^1D + ^3P$). Скобками (n_0, v_0) и стрелками обозначены соответствующие резонансные линии. Первый резонанс (с провалом в окрестности $E_e = 0.03$ эВ) соответствует главному квантовому числу $n_0 = 9$. Частота ω_f здесь выбирается таким образом, чтобы индуцированные полем резонансы $n_1 p\pi_u(^3\Sigma_u^-, v_1 = 0)$ от входных каналов движения электрона s_σ , d_σ , d_π и d_δ были расположены вблизи этого провала. Это значение существенно превышает энергию вертикального перехода (см. рис. 1).

Как и следовало ожидать, полевые резонансы достаточно четко проявляются, начиная с $f \geq 10^{-3}$ ат.ед. Они соответствуют $n_1 = 3$ и расщеплены за счет интенсивного полевого взаимо-

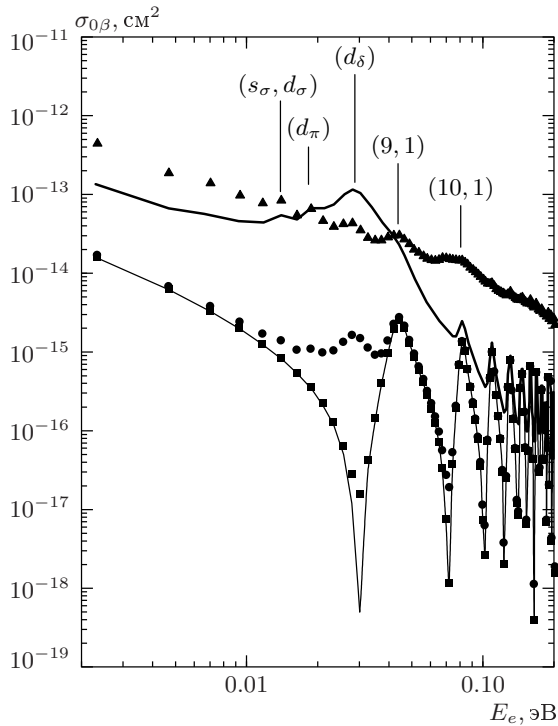


Рис. 2. Зависимости сечения реакции $O_2^+ + e^- \xrightarrow{k\omega_f} O(^1D) + O(^3P)$ от энергии электрона E_e для следующих значений напряженности внешнего поля $f = 0$ (тонкая линия), $5 \cdot 10^5$ (■), $5 \cdot 10^6$ (●), $5 \cdot 10^7$ (жирная линия), $5 \cdot 10^8$ (▲) В/см

действия. Наибольший эффект полевого воздействия в этой области спектра достигается при $f \geq 10^{-2}$ ат. ед. Заметное влияние поля наблюдается также на крыльях энергетической зависимости при $f \approx 10^{-1}$ ат. ед.

4.2. Зависимость сечения от частоты ω_f

Частотная зависимость сечения приведена на рис. 3 для трех значений энергии электрона E_e . Она имеет колоколообразный вид с зависящим от энергии максимумом при $\omega_f^{max}(E_e)$, в котором сечение увеличивается приблизительно на два порядка относительно характерных значений частот на крыльях этой кривой. Полевое воздействие наиболее эффективно для энергии электрона $E_e = 0.03$ эВ при частоте $\omega_f^{max} = 24040$ см⁻¹. В рассматриваемой области энергии $0 < E_e \leq 0.6$ эВ диапазон изменения частоты ω_f^{max} лежит внутри интервала $\Delta\omega_f = 23000-25000$ см⁻¹ и относится к видимой об-

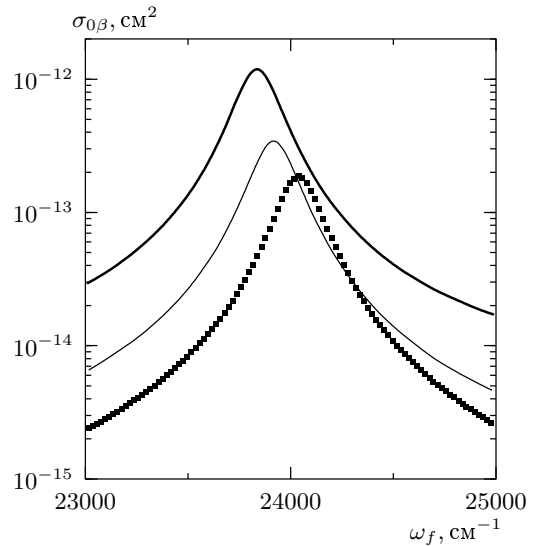


Рис. 3. Зависимости сечения реакции $O_2^+ + e^- \xrightarrow{k\omega_f} O(^1D) + O(^3P)$ от частоты ω_f , рассчитанные при $f = 1.15 \cdot 10^8$ В/см, $\theta_e = \pi/2$ для трех значений энергии электрона $E_e = 0.005$ (жирная линия), 0.015 (тонкая линия), 0.03 эВ (квадраты)

ласти спектра. Последнее особенно важно для возможности использования лазеров с перестраиваемой частотой при измерении сечения реакции (4). Величина интервала $\Delta\omega_f$ не зависит от напряженности поля и угла θ_e между векторами \mathbf{n} и \mathbf{f} .

Зависимость ω_f^{max} от энергии электрона здесь оказывается линейной и определяется вторым слагаемым в выражении (20), описывающим переход с излучением кванта поля ($k = 1$), из условия $z_{01}(E_e, l_\beta, \Lambda_\beta) = 0$. При малых энергиях $E_e \ll 1$ эта зависимость может быть представлена в виде

$$\omega_f^{max}(E_e) = \omega_f^{max}(0) + E_e, \quad (31)$$

где, согласно (30), величина $\omega_f^{max}(0)$ является решением трансцендентного уравнения

$$\omega_f^{max}(0) = \frac{\pi^2}{2} \left\{ \mu_{n_1 l_\beta \Lambda_\beta}(R_e^+) + \frac{1}{\pi} \arctg \left[\frac{\pi V_\beta^2(R_e^+)}{\varepsilon_0 + \omega_f^{max}(0)} \right] \right\}^{-2} \quad (32)$$

и приблизительно равна 0.108.

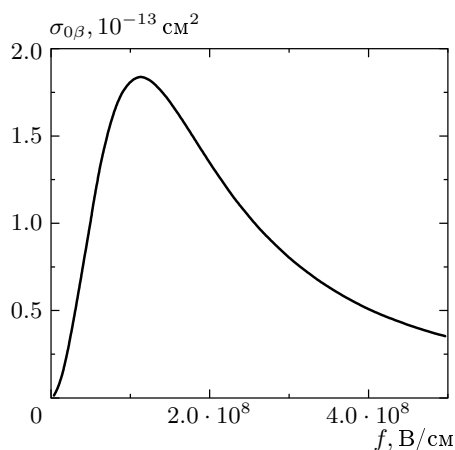


Рис. 4. Зависимость сечения реакции $O_2^+ + e^- \xrightarrow{k\omega_f} O(^1D) + O(^3P)$ от напряженности внешнего поля f

4.3. Зависимость сечения от напряженности внешнего поля

Зависимость сечения от f приведена на рис. 4 для следующих значений параметров:

$$E_e = 0.03 \text{ эВ}, \quad \omega_f^{max} = 24040 \text{ см}^{-1}, \quad \theta_e = \pi/2,$$

при которых эффект является максимальным и сечение реакции (4) возрастает на пять порядков (см. рис. 2). Рассчитанная кривая правильно передает основные особенности полевого воздействия на реакцию диссоциативной рекомбинации: квадратичный рост сечения при малых значениях f , достижение максимума в точке $f^{max} = 1.15 \cdot 10^8 \text{ В/см}$ и спад, пропорциональный $1/f^2$, при больших значениях f . Такая ситуация является типичной для радиационных и столкновительных процессов с участием промежуточных ридберговских состояний [23, 24].

5. УГЛОВАЯ ЗАВИСИМОСТЬ

Угловая зависимость отношения сечений $\sigma_{0\beta}(\theta_e)/\sigma_{0\beta}(\pi/2)$, рассчитанная для трех значений напряженности f при фиксированной энергии падающего электрона $E_e = 0.03 \text{ эВ}$, изображена на рис. 5. Видно, что при малых углах θ_e отношение слабо возрастает с ростом напряженности внешнего поля. Максимальное значение не зависит от f и достигается при $\theta_e = \pi/2$, когда электронный и световой пучки направлены под малым углом друг к другу. В этих условиях область взаимодействия является достаточно протяженной и эффективность воздействия поля наиболее высока.

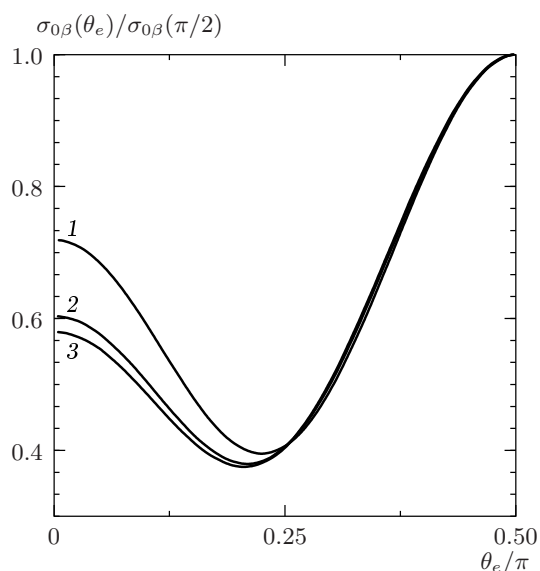


Рис. 5. Зависимости отношения сечений $\sigma_{0\beta}(\theta_e)/\sigma_{0\beta}(\theta_e=\pi/2)$ от θ_e , рассчитанные при $E_e = 0.03 \text{ эВ}$ и $\omega_f = 24040 \text{ см}^{-1}$ для трех значений напряженности внешнего поля $f = 5 \cdot 10^8$ (1), $5 \cdot 10^7$ (2), $5 \cdot 10^6$ (3) В/см

Аналогичная картина наблюдается и для зависимости относительного сечения от энергии электрона E_e . Отличие состоит в поведении сечения при малых углах θ_e , где эта зависимость является нерегулярной.

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обсудим теперь наиболее существенные результаты данной работы. Прежде всего отметим, что эффективность полевого воздействия на реакцию диссоциативной рекомбинации $e^- + O_2^+ \rightarrow O(^1D) + O(^3P)$ достигается в результате целенаправленного создания резонансных условий, позволяющих заселять индуцированные полем промежуточные ридберговские состояния $n_1 r \pi_u (v_1 = 0)$ с небольшими значениями главного квантового числа n_1 , скорость преддиссоциации которых достаточно высока. При этом область изменения частоты падающего излучения ω_f , реализующая такие условия, лежит в видимом диапазоне, для которого характерные энергии вынужденных переходов значительно превышает энергию ε_0 (см. рис. 1).

Важным достоинством является простота предлагаемой теории. Это достигается за счет ограничения диапазона энергий падающего электрона E_e , в

котором отсутствуют резонансы от далеких ридберговских серий с большими колебательными квантовыми числами ($v \geq 2$). Обращает на себя внимание и то обстоятельство, что при оптимальном выборе параметров системы (ω_f, f, θ_e) полевое воздействие усиливает реакцию (4) на порядки, что может служить надежным критерием при постановке соответствующих экспериментов. Не исключено также, что наиболее удобным для измерений является использование циркулярной, а не линейной поляризации света. Это потребует определенной модификации теории при расчете полевых матричных элементов, однако не должно привести к принципиально новым результатам.

Более сложной задачей является увеличение энергии падающего электрона E_e , требующее включения в общую схему большего числа вибронных состояний и новых каналов распада промежуточного комплекса XU^{**} . К ним относится, например, диссоциативная конфигурация $2^2\Pi_g$, взаимодействие с которой приведет к необходимости учета смешивания s_σ - и d_σ -каналов движения [19]. Возникает также вопрос о влиянии вращательного возбуждения исходного иона O_2^+ на скорость реакции (4). Его решение требует разработки специальной процедуры для расшифровки резонансной структуры сечения. Все эти вопросы нуждаются в теоретическом изучении, поскольку увеличение температуры реакции значительно расширяет возможности эксперимента.

Работа выполнена при финансовой поддержке INTAS (проект № 99-00039).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Dissociative Recombination: Theory, Experiment and Applications*, ed. by M. Larsson, J. B. A. Mitchell, and I. F. Schneider, World Scientific, Singapore, New Jersey, London, Hong Kong (2000).
2. Г. В. Голубков, Г. К. Иванов, Изв. РАН, сер. хим. **3**, 367 (1994).
3. Г. К. Иванов, Г. В. Голубков, ЖЭТФ **99**, 1404 (1991).
4. Н. Б. Делоне, В. П. Крайнов, *Атом в сильном световом поле*, Атомиздат, Москва (1978).
5. Ю. И. Геллер, А. К. Попов, *Лазерное индуцирование резонансов в сплошных спектрах*, Наука, Новосибирск (1981).
6. В. М. Акулин, Н. В. Карлов, *Интенсивные резонансные взаимодействия в квантовой электронике*, Наука, Москва (1987).
7. Г. В. Голубков, Г. К. Иванов, ЖЭТФ **104**, 3334 (1993).
8. С. Л. Губерман, *Физика ион-ионных и электрон-ионных столкновений*, под ред. Ф. Бруайра и Дж. Мак-Гоуэна, Мир, Москва (1986), с. 110.
9. В. С. Легохов, *Лазерная фотоионизационная спектроскопия*, Наука, Москва (1987).
10. Е. М. Балашов, Г. В. Голубков, Г. К. Иванов, ЖЭТФ **86**, 2044 (1984).
11. А. С. Давыдов, *Теория атомного ядра*, Физматгиз, Москва (1958).
12. J. S. Winans and E. C. G. Stueckelberg, Proc. Nat. Ac. Am. **14**, 867 (1928).
13. M. W. Schmidt, K. K. Baldridge, J. A. Boatz et al., J. Comp. Chem. **14**, 1347 (1993).
14. R. J. Buenker and S. D. Peyerimhoff, Theor. Chim. Acta **35**, 33 (1974).
15. T. H. Dunning, J. Chem. Phys. **90**, 1007 (1989).
16. S. L. Guberman and A. Giusti-Suzor, J. Chem. Phys. **95**, 2602 (1991).
17. R. G. Tonkyn, J. W. Winniczek, and M. G. White, Chem. Phys. Lett. **164**, 137 (1989).
18. R. P. Saxon and B. Liu, J. Chem. Phys. **73**, 870 (1980).
19. M. G. Golubkov, G. V. Golubkov, and G. K. Ivanov, J. Phys. B **30**, 5511 (1997).
20. A. Sur, C. V. Ramana, W. A. Chupka et al., J. Chem. Phys. **84**, 69 (1986).
21. D. C. Cartwright, W. J. Hunt, W. Williams et al., Phys. Rev. A **8**, 2436 (1973).
22. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Квантовая механика*, Физматгиз, Москва (1963).
23. Г. К. Иванов, Г. В. Голубков, С. В. Дрыгин, ЖЭТФ **107**, 1503 (1995).
24. Г. К. Иванов, Г. В. Голубков, ЖЭТФ **115**, 1987 (1999).