

ТУННЕЛЬНАЯ ИОНИЗАЦИЯ РИДБЕРГОВСКИХ МОЛЕКУЛ

Б. А. Зон*

*Воронежский государственный университет
394693, Воронеж, Россия*

Поступила в редакцию 20 января 1997 г.

Существующая теория туннельной ионизации атомов обобщена на случай ионизации молекул типа симметричного волчка как полярных, так и неполярных. Рассмотрены низковозбужденные состояния молекул, для которых выполняется обычное приближение Борна–Оппенгеймера, и высоковозбужденные состояния, для которых выполняется обратное приближение Борна–Оппенгеймера. Проанализированы случаи ионизации в постоянном и переменном внешних полях. Показано, что ориентация оси молекулы вдоль направления поля не приводит к заметному увеличению вероятности ионизации по сравнению с другими ориентациями.

1. ВВЕДЕНИЕ

Как известно, качественное объяснение туннельного эффекта явилось одним из триумфов квантовой механики. Однако количественная теория явления для атомов и молекул оказалась достаточно трудной. Связано это в первую очередь с наличием действующего кулоновского потенциала, возмущающего движение электрона в непрерывном спектре. Строгие результаты удалось получить лишь для атома водорода, поскольку в параболической системе координат разделяются переменные в уравнении Шредингера для электрона, движущегося в кулоновском и постоянном внешнем электрическом полях [1, 2].

Развитие лазерной физики сделало проблему описания туннельного эффекта в атомах и молекулах весьма актуальной после знаменитой работы Келдыша [3], в которой было показано, что туннельный режим ионизации возникает и в переменном электрическом поле.

Современная количественная теория туннельного эффекта ведет свое начало с работы Смирнова и Чибисова [4], которые для произвольного атома использовали параболические координаты для описания движения электрона в туннельной области. Сшивание этой области с окрестностью атомного ядра происходило на некоторой поверхности, на которой энергия взаимодействия электрона как с атомным ядром, так и с внешним полем значительно меньше полной энергии электрона. Нетрудно видеть, что такая идеология весьма близка известному R -матричному методу в теории ядерных реакций [5], которая в последнее время находит широкое применение в теории многофотонных процессов в атомах и молекулах [6].

Следующий важный шаг был сделан в работе Переломова, Попова и Терентьева [7], в которой было показано, что туннельный режим ионизации Келдыша с точностью до

*E-mail: zon@niif.vucnit.voronezh.su

предэкспоненциального множителя следует из формул Смирнова и Чибисова, если в них формально считать поле переменным и провести усреднение по периоду поля.

В работах [4, 7] вероятность туннелирования была найдена с точностью до постоянной, определяющей асимптотическое поведение радиальной волновой функции атомного электрона. Эта постоянная была вычислена Аммосовым, Делоне и Крайновым [8] в квазиклассическом приближении и методом модельного потенциала. Построенная таким образом теория туннельного эффекта в атомах количественно объяснила ряд экспериментальных результатов [9, 10] и стала известна в литературе как теория АДК. Современное состояние теории АДК и ее сравнение с экспериментальными данными изложено в книге [11]. Из последних работ этого направления следует указать на [12], где сделана попытка описать туннельный отрыв от атома сразу двух электронов.

Настоящая работа посвящена развитию теории туннельного эффекта для молекул. В отличие от атомов, электрон в молекуле не обладает определенным значением орбитального момента и его проекцией на направление внешнего поля, которые весьма важны для теории Смирнова–Чибисова. Более того, расчеты электронных функций молекул, выполняемые методами квантовой химии, приводят к сложным и неявным зависимостям этих функций от угловых переменных. В настоящее время относительно простые выражения для угловых частей электронных волновых функций в случае существенно нецентросимметричных молекул получены лишь для двух моделей: электрон в поле короткодействующих потенциалов [13, 14] и электрон в поле точечного диполя [15–17] (см. также обзорную статью [18]). В настоящей работе описание проводится в рамках второй модели, поскольку она более соответствует реальным молекулам.

Следует отметить, что существующая теория туннельного эффекта является существенно одночастичной. Поэтому она применима, строго говоря, лишь для ридберговских состояний. Однако в молекулах уже в одноэлектронном приближении важны колебательные и вращательные возбуждения. Это обстоятельство, наряду с отсутствием сферической симметрии, приводит к заметному усложнению теории туннелирования в молекулах.

Ниже в разд. 2, 3 рассматривается асимптотическое поведение электронной волновой функции полярной молекулы внутри барьера. В разд. 4 вычисляется вероятность туннельной ионизации в постоянном однородном внешнем поле. Такое поле интересно и само по себе в связи, в частности, с проблемами ZEKE-спектроскопии [19, 20]. Однако к высоким ридберговским состояниям молекул, которые, в основном, изучаются методами ZEKE-спектроскопии, эти формулы неприменимы, поскольку при их получении предполагалось выполненным адиабатическое приближение Борна–Оппенгеймера: расстояние между ридберговскими состояниями в рассматриваемой области должно быть значительно больше частот вращательных переходов молекулярного остова¹⁾. В противном случае справедливым оказывается обратное приближение Борна–Оппенгеймера [18]. Соответствующее рассмотрение туннельного эффекта проводится в разд. 5.

Переход от постоянного поля к переменному осуществляется в разд. 6 с помощью метода работы [7], о котором говорилось выше. В разд. 7 обсуждается влияние ориентации молекулы, а в разд. 8 — влияние дипольного момента на вероятность туннельного

¹⁾ Аналогичное соотношение для колебательных переходов фактически не приводит к изменению теории, исключая сравнительно редкие случаи инверсионного вырождения колебательных спектров и т. п. [18].

эффекта. В этом же разделе вычисляется вероятность ионизации неполярных молекул.

Влияние коллективных эффектов, связанных с вращательными и колебательными возбуждениями молекулы, на вероятность туннельного эффекта в данной работе не рассматривается. Эти вопросы требуют отдельного исследования.

Всюду в работе используется атомная система единиц.

2. ВОЛНОВАЯ ФУНКЦИЯ В in -ОБЛАСТИ

Внутри барьера, созданного внешним электрическим полем, влиянием этого поля на движение электрона можно пренебречь [2]. В этой области движение электрона происходит в поле короткодействующего молекулярного кора, кулоновском поле остаточного иона с зарядом z и поле покоящегося точечного диполя \mathbf{d} . Заданная ориентация диполя отвечает приближению Борна–Оппенгеймера.

В рамках одночастичного приближения следует считать, что кор не обладает электронным моментом, влияющим на движение рассматриваемого электрона. Тогда волновая функция электрона может быть записана в виде [15, 16]

$$\Psi_{in}(\mathbf{r}) = R_{\nu lm}(r) Z_{lm}(\theta, \phi). \quad (1)$$

Здесь m — сохраняющаяся проекция момента электрона на направление дипольного момента. Для молекул типа симметричного волчка, у которых дипольный момент направлен вдоль оси симметрии, что в дальнейшем предполагается, значение $m = 0$ соответствует Σ -состоянию, $m = 1$ — Π -состоянию и т. д.

Угловые функции $Z_{lm}(\theta, \phi)$ в (1) являются собственными функциями уравнения

$$[L^2 + 2d \cos \theta] Z_{lm}(\theta, \phi) = \lambda_{lm}(\lambda_{lm} + 1) Z_{lm}(\theta, \phi),$$

где \mathbf{L} — оператор орбитального момента.

Число l не является орбитальным моментом электрона, поскольку он в отсутствие сферической симметрии не сохраняется, но нумерует собственные числа λ_{lm} так, что при $d \rightarrow 0$, $\lambda_{lm} \rightarrow l \geq |m|$.

Функции Z_{lm} могут быть разложены по обычным сферическим функциям:

$$Z_{lm}(\theta, \phi) = \sum_{l'} a_{l'l}^m Y_{l'm}(\theta, \phi), \quad (2)$$

а для коэффициентов $a_{l'l}^m$ следуют линейные алгебраические уравнения с тридиагональной матрицей. Решения этих уравнений по теории возмущений по d хорошо описывают точные решения вплоть до критического значения дипольного момента, при котором происходит «падение на центр» [2] и приближение точечного диполя становится неприменимым. Ниже приводятся значения некоторых λ_{lm} , полученные таким образом:

$$\begin{aligned} \lambda_{00} &\simeq -\frac{2}{3}d^2, & \lambda_{10} &\simeq 1 + \frac{2}{15}d^2, & \lambda_{20} &\simeq 2 + \frac{2}{105}d^2, \\ \lambda_{11} &\simeq 1 - \frac{1}{15}d^2, & \lambda_{21} &\simeq 2 + \frac{1}{105}d^2, & \lambda_{31} &\simeq 3 + \frac{1}{210}d^2, \end{aligned}$$

$$\lambda_{22} \simeq 2 - \frac{2}{105}d^2, \quad \lambda_{32} \simeq 3, \quad \lambda_{42} \simeq 4 + \frac{4}{3465}d^2.$$

Число ν в (1) имеет смысл эффективного главного квантового числа электрона. Учитывая короткодействующий кор в приближении метода квантового дефекта [21, 22], можно записать радиальную волновую функцию в формуле (1) в следующем виде [23]:

$$R_{\nu l m}(r) = (-1)^n C_{\nu l m}^{-1/2} \frac{z^{1/2}}{\nu r} W_{\nu, \lambda+1/2} \left(\frac{2zr}{\nu} \right), \quad (3)$$

$$C_{\nu l m} = \left(1 + \frac{d\mu_{\nu l m}}{d\nu} \right) \Gamma(\nu - \lambda) \Gamma(\nu + \lambda + 1),$$

$$\nu \equiv \nu_{nlm} = n + \lambda + 1 - \mu_{\nu l m}, \quad \lambda \equiv \lambda_{l m},$$

$n = 0, 1, 2, \dots$ — радиальное квантовое число, μ_{nlm} — квантовый дефект, обусловленный действием кора, W — функция Уиттекера. Энергия состояния (1) определяется обычной формулой Ридберга:

$$E = -\frac{z^2}{2\nu^2}. \quad (4)$$

Радиальная функция (3) отличается от соответствующей атомной функции неположимым вторым индексом функции Уиттекера. Отметим, что использование метода квантового дефекта позволяет сразу же получить нормировочную постоянную $C_{\nu l m}$.

Для вычисления вероятности туннелирования требуется асимптотика радиальной функции (3) при $r \rightarrow \infty$. Воспользовавшись известным асимптотическим поведением функции Уиттекера [24], найдем:

$$R_{\nu l m}(r) \simeq (-1)^n \frac{2z^{3/2}}{\nu^2} C_{\nu l m}^{-1/2} \exp\left(-\frac{zr}{\nu}\right) \left(\frac{2zr}{\nu}\right)^{\nu-1}. \quad (5)$$

Рассмотренная здесь волновая функция записана в молекулярной системе координат. Перейдем теперь в систему координат, связанную с внешним полем.

3. ВОЛНОВАЯ ФУНКЦИЯ В ЛАБОРАТОРНОЙ СИСТЕМЕ КООРДИНАТ

Направим ось x_3 лабораторной системы координат вдоль внешнего электрического поля \mathbf{F} . Ось \tilde{x}_3 молекулярной системы координат направим вдоль диполя \mathbf{d} . Пусть β — угол между направлениями \mathbf{d} и \mathbf{F} , а оси x_1 и \tilde{x}_1 лежат в той же плоскости, что и x_3 , \tilde{x}_3 . Тогда оси x_2 и \tilde{x}_2 окажутся совпадающими, а преобразования других координат будут определяться формулами

$$x_3 = \tilde{x}_3 \cos \beta - \tilde{x}_1 \sin \beta,$$

$$x_1 = \tilde{x}_3 \sin \beta + \tilde{x}_1 \cos \beta.$$

Наряду с декартовыми координатами введем в лабораторной системе отсчета параболические координаты:

$$x_1 = \sqrt{\xi\eta} \cos \varphi, \quad x_2 = \sqrt{\xi\eta} \sin \varphi, \quad x_3 = \frac{1}{2}(\xi - \eta),$$

$$\xi = r + x_3, \quad \eta = r - x_3, \quad \varphi = \arctg \frac{x_2}{x_1}.$$

Рассмотрим область вблизи оси x_3 , определяющую проницаемость потенциального барьера. Как уже говорилось, в теории туннельного эффекта внешнее поле считается слабым по сравнению с атомным, так что существует область расстояний

$$\frac{\nu}{z} \ll \xi \ll \xi_0 \equiv \frac{z^2}{\nu^2 F},$$

где полем молекулярного кора уже можно пренебречь, а внешнее поле еще недостаточно сильно. При $\xi \simeq \xi_0$ происходит сшивание волновых функций из *in*- и *out*-областей.

На таких расстояниях существенные значения координаты η определяются затуханием волновой функции (5):

$$\eta \leq \eta_0 \equiv \nu/z.$$

Таким образом, в области сшивания возникает параметр малости

$$\zeta \equiv (\eta_0/\xi_0)^{1/2} \simeq (\nu^3 F/z^3)^{1/2} \equiv (F/F_0)^{1/2} \ll 1, \quad (6)$$

где $F_0 = z^3/\nu^3$ — напряженность атомного поля в состоянии с эффективным главным квантовым числом ν .

В параболических координатах зависимость функций (2) от угла $\phi = \arctg(\tilde{x}_2/\tilde{x}_1)$ определяется выражением

$$e^{im\phi} \simeq \left[\frac{\sin \beta + 2\zeta(\cos \beta \cos \varphi + i \sin \varphi)}{\sin \beta + 2\zeta(\cos \beta \cos \varphi - i \sin \varphi)} \right]^{m/2} \equiv \Phi_m(\beta; \varphi).$$

Функция Φ_m упрощается в области G больших β , где $\beta, \pi - \beta \gg \zeta$:

$$\Phi_m(\beta; \varphi) \simeq 1, \quad (7)$$

в области L_+ малых β , где $\beta \ll \zeta$:

$$\Phi_m(\beta; \varphi) \simeq e^{im\varphi}, \quad (8)$$

и в области L_- , где $\pi - \beta \ll \zeta$:

$$\Phi_m(\beta; \varphi) \simeq e^{-im\varphi}. \quad (9)$$

Аналогично преобразуем полиномы Лежандра:

$$P_l^{(m)}(\cos \theta) = P_l^{(m)}(\tilde{x}_3/r) \simeq P_l^{(m)}[(1 - 2\zeta^2) \cos \beta + 2\zeta \sin \beta \cos \varphi].$$

Если в области G исключить окрестности нулей полиномов Лежандра, то

$$P_l^{|m|}(\cos \theta) \simeq P_l^{|m|}(\cos \beta). \quad (10)$$

В области L_+ [24]

$$P_l^{|m|}(\cos \theta) \simeq (-1)^m \frac{(l + |m|)!}{|m|!(l - |m|)!} \left(\frac{\eta}{\xi}\right)^{|m|/2}, \quad (11)$$

а в области L_- в формуле (11) возникает дополнительный фазовый множитель $(-1)^l$.

С использованием выражений (7)–(11) формулы (1), (2), (5) можно переписать в следующем виде (несущественные фазовые множители опущены):

$$\Psi_{in}(\beta \in G; \xi, \eta, \varphi) = \frac{B_{\nu lm}^G}{\sqrt{2\pi}} e^{-z\xi/2\nu} \left(\frac{\xi}{2}\right)^{\nu-1} e^{-z\eta/2\nu}, \quad (12)$$

$$\Psi_{in}(\beta \in L_{\pm}; \xi, \eta, \varphi) = B_{\nu lm}^L e^{-z\xi/2\nu} \left(\frac{\xi}{2}\right)^{\nu-1-|m|/2} e^{-z\eta/2\nu} (2\eta)^{|m|/2} \frac{e^{\pm im\varphi}}{\sqrt{2\pi}}, \quad (13)$$

$$B_{\nu lm}^G = \frac{2^\nu z^{\nu+1/2}}{\nu^{\nu+1}} C_{\nu lm}^{-1/2} \sum_{l'} a_{ll'}^m \left[\frac{2l' + 1}{2} \frac{(l' - |m|)!}{(l' + |m|)!} \right]^{1/2} P_{l'}^{|m|}(\cos \beta), \quad (14)$$

$$B_{\nu lm}^L = \frac{2^\nu z^{\nu+1/2}}{\nu^{\nu+1} |m|!} C_{\nu lm}^{-1/2} \sum_{l'} a_{ll'}^m \left[\frac{2l' + 1}{2} \frac{(l' + |m|)!}{(l' - |m|)!} \right]^{1/2}. \quad (15)$$

Если не учитывать отличия постоянных B^G и B^L , то формулу (12) можно рассматривать как частный случай формулы (13) при $m = 0$. Сравнивая (13) с выражением (7) из работы [4], можно заметить, что обе формулы дают одинаковую функциональную зависимость от ξ, η, φ и различаются только постоянными множителями.

4. ВЕРОЯТНОСТЬ ТУННЕЛЬНОГО ЭФФЕКТА

Для расчета вероятности туннелирования необходимо вычислить проникаемость потенциального барьера, что может быть выполнено в параболических координатах. Поскольку напряженность внешнего поля предполагается малой по сравнению с атомной напряженностью, классические точки поворота находятся при больших значениях ξ , и на этих расстояниях центробежный член в энергии электрона может быть опущен [2, 4, 7]. Взаимодействие электрона с диполем затухает с расстоянием так же, как и центробежное взаимодействие. Поэтому влиянием дипольного момента на движение электрона под барьером и в забарьерной области можно пренебречь.

Вследствие сказанного, для получения вероятности туннельной ионизации молекул можно воспользоваться результатами расчета этого эффекта в атомах. Отличие, как отмечалось выше, определяется только нормировочной постоянной.

Окончательное выражение для вероятности ионизации в единицу времени имеет следующий вид:

$$W_{\nu lm}(\beta \in G) = \left(\sum_{l'} a_{ll'}^m \left[\frac{(2l' + 1)(l' - |m|)!}{(l' + |m|)!} \right]^{1/2} P_{l'}^{|m|}(\cos \beta) \right)^2 \frac{S_{2\nu}(F)}{C_{\nu lm}}, \quad (16)$$

$$W_{\nu lm}(\beta \in L_{\pm}) = \left(\sum_{l'} a_{ll'}^m \left[\frac{(2l'+1)(l'+|m|)!}{(l'-|m|)!} \right]^{1/2} \right)^2 \frac{S_{2\nu-|m|}(F)}{|m|! C_{\nu lm}}, \quad (17)$$

где постоянная $C_{\nu lm}$ определена в (3), а

$$S_p(F) \equiv \frac{z^2}{\nu^3} \left(\frac{\nu^3 F}{4z^3} \right)^{1-p} \exp \left(-\frac{2z^3}{3\nu^3 F} \right). \quad (18)$$

Нетрудно убедиться, что формула (17) следует из (16) при углах

$$\beta, \pi - \beta = \beta_{min} \equiv (F/4F_0)^{1/2} \equiv (\nu^3 F/4z^3)^{1/2} \ll 1. \quad (19)$$

Напомним, что наличие малого параметра β_{min} связано с границей конуса ориентаций оси молекулы относительно внешнего поля, внутри и вне которого справедливы формулы (17) и (16) соответственно. Имея в виду подстановку (19) для областей L_{\pm} , далее, в основном, рассматривается только одна формула (16).

5. ВЫСОКИЕ РИДБЕРГОВСКИЕ СОСТОЯНИЯ

Повторим теперь все вычисления для высоких ридберговских состояний, для которых выполняется обратное приближение Борна–Оппенгеймера, о котором говорилось во Введении.

Как показано в Приложении, в рамках этого приближения волновая функция молекулы имеет вид (1), причем все аргументы этой функции относятся к лабораторной системе координат. Асимптотика радиальной функции определяется, с точностью до обозначений, формулами (3), (5), а угловая функция теперь явно зависит от углов Эйлера Ω , задающих ориентацию молекулярного остова в лабораторной системе координат, и определяется формулой (П.4).

Нетрудно видеть, что основной вклад в окрестности оси x_3 будет давать компонента функции (П.4), соответствующая значению $\sigma = 0$. Поэтому, заменяя в (П.4)

$$Y_{l'\sigma}(\mathbf{r}/r)|_{\vartheta \rightarrow 0} \rightarrow \sqrt{\frac{2l'+1}{2}} \delta_{\sigma 0},$$

получим

$$Z_{JM}^{jkl} \left(\frac{\mathbf{r}}{r}, \Omega \right) \simeq D_{kM}^j(\Omega) \sum_{l'} \sqrt{\frac{(2j+1)(2l'+1)}{16\pi^2}} a_{ll'}^{jlk} C_{jMl'0}^{JM}.$$

При вычислении электронного тока вдоль оси x_3 с такими молекулярными волновыми функциями, возникают билинейные комбинации волновых функций остова (D -функций). Интегрируя по углам Эйлера, получим для вероятности ионизации следующее выражение:

$$W_{\nu slM} = \left(\sum_{l'} \sqrt{2l'+1} a_{ll'}^s C_{jMl'0}^{JM} \right)^2 \frac{S_{2\nu}(F)}{C_{sl}}, \quad (20)$$

$$C_{sl} = \left(1 + \frac{d\mu_{\nu sl}}{d\nu}\right) \Gamma(\nu - \lambda_{sl})\Gamma(\nu + \lambda_{sl} + 1),$$

$$\nu \equiv \nu_{sl} = n + \lambda_{sl} + 1 - \mu_{sl}, \quad s \equiv \{Jjk\}, \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

Формула (20) дает явную зависимость вероятности ионизации от магнитного квантового числа M . Что же касается зависимости вероятности от квантовых чисел остова j, k и полного углового момента молекулы J , то она содержится также в величинах $\lambda_{sl}, a_{ll'}$.

6. ТУННЕЛЬНЫЙ ЭФФЕКТ В ПЕРЕМЕННОМ ПОЛЕ

Как известно [3], в переменном поле частоты ω туннельный эффект возникает при малости параметра Келдыша:

$$\gamma \equiv \frac{z\omega}{\nu F} \ll 1, \quad (21)$$

где F имеет смысл амплитудной напряженности электрического поля.

Далее будем предполагать, что неравенство (21) выполняется для низких ридберговских состояний, которые удовлетворяют приближению Борна–Оппенгеймера. Для выполнения условия (21) для высоких ридберговских состояний, рассматривавшихся в предыдущем разделе, необходимо, по крайней мере, чтобы частота внешнего поля ω была значительно меньше вращательной частоты молекулы.

Для получения вероятности ионизации в переменном линейно поляризованном поле можно, следуя работе [7], заменить в формулах (16), (17) $F \rightarrow F \cos \omega t$ и провести усреднение по периоду поля. В результате после вычисления интегралов методом перевала в формулах (16), (17) появится дополнительный множитель

$$(3F/\pi F_0)^{1/2} \ll 1. \quad (22)$$

Формула (17) переходит с учетом множителя (22) в результат теории АДК²⁾, если пренебречь величиной $d\mu/d\nu$ и учесть, что в пренебрежении дипольным моментом остова

$$a_{ll'} \rightarrow \delta_{ll'}, \quad \lambda_{lm} \rightarrow l \geq |m|. \quad (23)$$

Отличие состоит в том, что в теории АДК ионизируемый электрон описывается методом модельного потенциала Саймонса [25], чему соответствует формальное введение нецелого орбитального момента l^* , тогда как в данной работе для описания движения электрона используется метод квантового дефекта как теоретически более последовательный. Однако в численном отношении оба метода приводят практически к одинаковым результатам [22].

Таким же образом можно рассмотреть и случай произвольной эллиптической поляризации переменного поля. Не останавливаясь здесь на этом вопросе, подробно рассматривавшемся в работах [7, 8], отметим лишь, что в поле с круговой поляризацией вероятность ионизации определяется формулами (16), (17), поскольку в таком поле

²⁾ В формулах (20), (21) работы [8] имеется ошибка: множитель $(n^* + l^*)/(n^* - l^*)$ следует изменить на $(n^* - l^*)/(n^* + l^*)$.

мгновенное значение напряженности электрического поля не меняется. Следовательно, при эллиптической поляризации в формулах (16), (17) возникает дополнительный множитель, изменяющийся в пределах от 1 до значения, задаваемого выражением (22).

Рассмотрим теперь некоторые предельные и частные случаи полученных выше формул.

7. РОЛЬ ОРИЕНТАЦИИ МОЛЕКУЛЫ

При случайной ориентации молекулы относительно поляризации внешнего поля формула (16) должна быть усреднена по углу β . Используя ортонормированность коэффициентов $a_{ll'}^m$ и формулу Стирлинга для Г-функций, входящих в $C_{\nu lm}$, получим с учетом множителя (22)

$$\overline{W}_{\nu lm} = \frac{\sqrt{3}e^{2\nu}}{\pi\sqrt{\pi}(\nu^2 - \lambda^2)^\nu} \left(1 + \frac{d\mu_{\nu lm}}{d\nu}\right)^{-1} \left(\frac{\nu - \lambda}{\nu + \lambda}\right)^{\lambda+1/2} S_{2\nu-1/2}(F),$$

$$\nu \equiv \nu_{nlm}, \quad \lambda \equiv \lambda_{lm}. \quad (24)$$

Аналогичным образом формула (20) может быть усреднена по магнитному квантовому числу M :

$$\overline{W}_{\nu sl} = \frac{e^{2\nu} S_{2\nu}(F)}{2\pi(\nu^2 - \lambda^2)^\nu} \left(1 + \frac{d\mu_{\nu sl}}{d\nu}\right)^{-1} \left(\frac{\nu - \lambda}{\nu + \lambda}\right)^{\lambda+1/2},$$

$$\nu \equiv \nu_{nsl}, \quad \lambda \equiv \lambda_{sl}. \quad (25)$$

В световых полях большой интенсивности, в которых наблюдается туннельный эффект, распределение ориентаций молекул оказывается сильно анизотропным [26], поэтому величину (24) можно использовать лишь для оценок. Однако с ее помощью можно упростить запись формул (16), (17):

$$W_{\nu lm}(\beta) = \overline{W}_{\nu lm} \left(\sum_{l'} a_{ll'}^m \left[\frac{(2l'+1)(l'-|m|)!}{(l'+|m|)!} \right]^{1/2} P_{l'}^{|m|}(\cos \beta) \right)^2. \quad (26)$$

Завершая этот раздел, отметим, что в некоторых работах, например [27], допускалась сильная зависимость вероятности ионизации от ориентации молекулы относительно внешнего поля. Согласно приведенным здесь формулам, для Σ -состояний такой зависимости не возникает.

8. РОЛЬ ДИПОЛЬНОГО МОМЕНТА И ИОНИЗАЦИЯ НЕПОЛЯРНЫХ МОЛЕКУЛ

Поскольку вероятность туннельной ионизации атомов при не слишком больших значениях ν достаточно сильно зависит от орбитального момента электрона [8], можно было ожидать существенного изменения вероятности ионизации для молекул, обусловленного наличием дипольного момента. Дело в том, что под влиянием дипольного

момента ридберговский электрон может перейти в состояние с таким орбитальным моментом, для которого вероятность ионизации максимальна.

Однако, как видно из приведенных выше формул, вероятность ионизации определяется сохраняющимся квантовым числом λ , и отличие его значения от целочисленного, в основном, определяется влиянием дипольного момента на вероятность ионизации. Что же касается отличия коэффициентов $a_{ll'}$ от своих предельных значений (23), то влиянием этого отличия можно с хорошей точностью пренебречь. Тогда формула (26), например, принимает наиболее простой вид:

$$W_{\nu lm}(\beta) = \frac{(2l+1)(l-|m|)!}{(l+|m|)!} \bar{W}_{\nu lm} \left[P_l^{|m|}(\cos \beta) \right]^2. \quad (27)$$

Для неполярных молекул соотношения (23) выполняются строго. В таких молекулах различие между исходно водородоподобными состояниями ридберговского электрона определяется только короткодействующим молекулярным кором, что проявляется в различиях соответствующих квантовых дефектов. Вероятность ионизации ридберговских состояний дается при этом формулой (27), причем в выражении (24) для $\bar{W}_{\nu lm}$ следует положить $\lambda_{lm} = l$.

Точно таким же образом для неполярных молекул упрощается и формула (20):

$$W_{\nu slM} = (2l+1) (C_{jMl0}^{JM})^2 \frac{S_{2\nu}(F)}{C_{sl}}, \quad (28)$$

с аналогичной заменой $\lambda_{sl} \rightarrow l$ в выражении для C_{sl} .

Формула (28) описывает также туннельный эффект для сверхвысоких ридберговских состояний полярных молекул, которые для типичных молекул начинаются с $\nu \sim 60$. В таких состояниях взаимодействие ридберговского электрона с дипольным моментом оказывается меньше, чем расщепление молекулярных уровней остова, ответственное за формирование дипольного момента, например, Λ -удвоение в двухатомных молекулах [28].

В заключение следует отметить, что функциональные зависимости от напряженности внешнего поля вероятностей ионизации атомов и молекул определяются одной и той же функцией (18). Этот факт согласуется с экспериментальными данными, полученными в работе [29] при наблюдении ионизации молекул H_2 и N_2 излучением CO_2 -лазера. Отсутствие диссоциации этих молекул, хотя потенциалы диссоциации в несколько раз меньше потенциалов ионизации, находит свое объяснение в рамках модели, предложенной в [30].

Выражаю глубокую благодарность Н. Б. Делоне, В. П. Крайнову и В. Е. Чернову за обсуждение работы и полезные замечания.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Функция Грина молекулы в обратном приближении Борна–Оппенгеймера

В работе [23] построена одноэлектронная функция Грина полярной молекулы в методе квантового дефекта при выполнении приближения Борна–Оппенгеймера. Приведем построение аналогичной величины при выполнении обратного приближения

Борна–Оппенгеймера. Существенное отличие состоит в том, что теперь функция Грина не является одночастичной, поскольку учитываются вращательные степени свободы молекулярного кора.

Запишем гамильтониан молекулы в виде

$$H = H^+ + T + V_c - \frac{z}{r} - \frac{\mathbf{d}\mathbf{r}}{r^3}. \quad (\text{П.1})$$

Здесь \mathbf{r} — радиус-вектор ридберговского электрона, T — оператор его кинетической энергии, \mathbf{d} — дипольный момент кора, V_c — короткодействующая часть потенциала кора, определяющая величины квантовых дефектов. Кор считается осесимметричным и его гамильтониан H^+ есть

$$H^+ = B j^2 + (C - B) j_c^2, \quad (\text{П.2})$$

B, C — вращательные постоянные.

Следуя работе [17], введем угловые функции молекулы $Z_{JM}^{jk}(\mathbf{r}/r, \Omega)$, которые являются собственными функциями следующего уравнения:

$$\left(L^2 + 2 \frac{\mathbf{d}\mathbf{r}}{r} \right) Z_{JM}^{jk}(\mathbf{r}/r, \Omega) = \lambda(\lambda + 1) Z_{JM}^{jk}(\mathbf{r}/r, \Omega). \quad (\text{П.3})$$

Здесь $\Omega = \{\alpha, \beta, \gamma\}$ — углы Эйлера, определяющие ориентацию молекулярного кора в лабораторной системе координат, L — оператор орбитального момента электрона.

Функции (П.3) соответствуют состоянию молекулы с полным моментом J и его проекцией M на фиксированную в пространстве ось, моментом остова j и его проекцией k на ось симметрии молекулы. Эти функции могут быть представлены в виде:

$$Z_{JM}^{jk}(\mathbf{r}/r, \Omega) = \sqrt{\frac{2j+1}{8\pi^2}} \sum_{l\sigma m} a_l^s C_{jml\sigma}^{JM} D_{km}^j(\Omega) Y_{l\sigma}(\mathbf{r}/r). \quad (\text{П.4})$$

Коэффициенты a_l в (П.4) удовлетворяют конечной системе линейных алгебраических уравнений [17], в отличие от бесконечной системы, возникавшей в приближении Борна–Оппенгеймера, и нормированы условием

$$\sum_l |a_l^s|^2 = 1. \quad (\text{П.5})$$

Собственные числа λ в уравнении (П.3), как и коэффициенты a_l , зависят от набора квантовых чисел $s \equiv \{J, j, \Omega\}$.

Функции Z_{JM}^{jk} образуют полный набор, поэтому функцию Грина, определяемую уравнением

$$(H - E)G_E(\mathbf{r}, \Omega; \mathbf{r}', \Omega') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')\delta(\Omega - \Omega'), \quad (\text{П.6})$$

можно разложить в ряд по этим функциям:

$$G_E(\mathbf{r}, \Omega; \mathbf{r}', \Omega') = \sum_{sM} g_s(E; r, r') Z_{JM}^{jk}(\mathbf{r}/r, \Omega) Z_{JM}^{jk*}(\mathbf{r}'/r', \Omega'). \quad (\text{П.7})$$

Используя также разложения δ -функций

$$\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \frac{\delta(r - r')}{rr'} \sum_{l\sigma} Y_{l\sigma}(\mathbf{r}/r) Y_{l\sigma}^*(\mathbf{r}'/r'),$$

$$\delta(\Omega - \Omega') = \sum_{jkm} \frac{2j+1}{8\pi^2} D_{km}^j(\Omega) D_{km}^{j*}(\Omega'), \quad (\text{П.8})$$

с помощью приведенных выше формул получим уравнение для радиальной функции Грина:

$$\left[-\frac{1}{2r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) + \frac{\lambda_s(\lambda_s + 1)}{2r^2} + V_c - \varepsilon \right] g_s(E; r, r') = \frac{\delta(r - r')}{rr'}, \quad (\text{П.9})$$

$$\varepsilon = E - Bj(j+1) - (C - B)k^2.$$

Это уравнение не отличается от уравнений, исследованных ранее в работах [31, 23]. В области вне кора, где влияние потенциала V_c проявляется только в фазах рассеяния (в непрерывном спектре) или в квантовых дефектах (в дискретном спектре), но не в радиальных зависимостях волновых функций, решение записывается через функции Уиттекера и с точностью до переобозначения

$$\lambda_{lm} \rightarrow \lambda_{sl} \quad (\text{П.10})$$

определяется формулами (7), (9) работы [23].

Второй индекс λ_{sl} в формуле (П.10) нумерует собственные числа уравнения (П.3) таким образом, что $\lambda_{sl} \rightarrow l$ при $d \rightarrow 0$. Такой же индекс следует добавить и в коэффициенты $a_l^{s(3)}$, после чего все формулы обычного и обратного приближений Борна-Оппенгеймера окажутся совпадающими. Отличие состоит лишь в определениях угловых частей (2) и (П.4).

В частности, радиальная волновая функция электрона находится как вычет функции Грина и определяется формулами (3), (5), в которых следует сделать замену (П.10) и заменить в других местах индексы $\{lm\} \rightarrow \{ls\}$.

Литература

1. С. Lanczos, Z. Phys. **68**, 204 (1931).
2. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Квантовая механика*, Наука, Москва (1974).
3. Л. В. Келдыш, ЖЭТФ **47**, 1945 (1964).
4. Б. М. Смирнов, М. И. Чибисов, ЖЭТФ **49**, 841 (1965).
5. А. М. Lane, R. G. Thomas, Rev. Mod. Phys. **30**, 257 (1958); в сб. *Теория ядерных реакций при низких энергиях*, ИИЛ, Москва (1960).
6. С. J. Joachain, Report on 7-th Int. Conf. on Multiphoton Processes, Garmisch-Partenkirchen, Germany (1996).

³⁾ Поскольку система уравнений (П.3) является конечной, она в простейших случаях может быть решена точно. Явные выражения для λ_{sl} и $a_{ll'}^s$ для некоторых таких случаев приведены в [17].

7. А. М. Переломов, В. С. Попов, М. В. Терентьев, ЖЭТФ **50**, 1393 (1965).
8. М. В. Аммосов, Н. Б. Делоне, В. П. Крайнов, ЖЭТФ **91**, 2008 (1986).
9. S. Augst, D. Strickland, D. D. Meyerhofer, S. L. Chin, and J. H. Eberly, Phys. Rev. Lett. **63**, 2212 (1989).
10. W. Xiong and S. L. Chin, ЖЭТФ **99**, 481 (1991).
11. N. B. Delone and V. P. Krainov, *Multiphoton Processes in Atoms*, Springer (1994).
12. F. H. M. Faisal, Phys. Lett. A **187**, 180 (1994).
13. Ю. Н. Демков, В. Н. Островский, *Метод потенциалов нулевого радиуса в атомной физике*, Изд-во ЛГУ, Ленинград (1975).
14. Г. Ф. Друкарёв, *Столкновения электронов с атомами и молекулами*, Наука, Москва (1978).
15. Б. А. Зон, ЖЭТФ **102**, 36 (1992).
16. J. K. G. Watson, Mol. Phys. **81**, 227 (1994).
17. B. A. Zon, Phys. Lett. A **203**, 373 (1995).
18. B. A. Zon, Laser Physics № 3 (1997).
19. K. Müller-Dethlefs and E. W. Schlag, Ann. Rev. Phys. Chem. **42**, 109 (1991).
20. F. Merkt and T. P. Softley, Int. Rev. Phys. Chem. **12**, 205 (1993).
21. M. J. Siton, Rep. Prog. Phys. **70**, 167 (1982).
22. Л. П. Рапопорт, Б. А. Зон, Н. Л. Манаков, *Теория многофотонных процессов в атомах*, Атомиздат, Москва (1978).
23. V. E. Chernov and B. A. Zon, J. Phys. B **29**, 4164 (1996).
24. И. С. Градштейн, И. М. Рыжик, *Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений*, Физматгиз, Москва (1963).
25. G. Simons, J. Chem. Phys. **55**, 756 (1971).
26. D. Normand, S. Dobosz, M. Lezius, P. D'Olivera, and M. Schmidt, *Report on 7-th Int. Conf. on Multiphoton Processes*, Garmisch-Partenkirchen, Germany (1996).
27. T. Seidman, M. Yu. Ivanov, and P. B. Corkum, Phys. Rev. Lett. **75**, 2819 (1995).
28. Д. Л. Дорофеев, Б. А. Зон, ЖЭТФ **110**, 882 (1996).
29. S. L. Chin, Y. Liang, J. E. Decker, F. A. Ilkov, and M. V. Ammosov, J. Phys. B: Atom. Mol. Opt. Phys. **25**, L249 (1992).
30. B. A. Zon, Chem. Phys. Lett. **262**, 744 (1996).
31. Б. А. Зон, Н. Л. Манаков, Л. П. Рапопорт, ДАН СССР **188**, 560 (1969).