

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи

Семилетов Иван Мстиславович

**Влияние индуцированного  
и постоянного дипольных моментов  
на туннельную ионизацию  
атомов и двухатомных молекул**

01.04.02 — Теоретическая физика

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель  
доктор физ.-мат. наук, доцент  
Корнев Алексей Станиславович

Воронеж — 2017

# Оглавление

<b>Введение</b> . . . . .	4
<b>Список сокращений и условных обозначений</b> . . . . .	10
<b>Глава 1. Туннельная ионизация атомов и простейших молекул</b>	14
1.1. Туннельная ионизация постоянным полем . . . . .	14
1.2. Адиабатическое приближение . . . . .	22
1.3. Теория Келдыша . . . . .	26
1.4. Влияние внутренних степеней свободы . . . . .	34
<b>Глава 2. Влияние наведенного дипольного момента и перерас-</b> <b>яния фотоэлектрона</b> . . . . .	43
2.1. Модифицированная теория Келдыша для коротких импульсов .	44
2.2. Неупругий туннельный эффект . . . . .	46
2.3. Наведенный дипольный момент в атомах . . . . .	49
2.4. Учет влияния наведенного дипольного момента на туннельную ионизацию . . . . .	53
2.5. Результаты, полученные с учетом и без учета наведенного ди- польного момента . . . . .	55
2.6. Возбуждение дублета остова родительского иона при перерассе- янии фотоэлектрона . . . . .	63
Выводы . . . . .	75
<b>Глава 3. Влияние постоянного дипольного момента</b> . . . . .	76
3.1. Дипольные моменты молекулы во внешних полях . . . . .	77
3.2. Влияние постоянного дипольного момента на ионизацию молеку- лы переменным полем: качественное рассмотрение . . . . .	83

3.3. Асимптотический вид волновой функции активного электрона в полярной молекуле . . . . .	85
3.4. Общие формулы для полярной молекулы . . . . .	90
3.5. Туннельная ионизация полярной молекулы в постоянном поле .	93
3.6. Туннельная ионизация полярной молекулы в переменном поле .	96
Выводы . . . . .	101
<b>Заключение . . . . .</b>	<b>103</b>
<b>Приложение А. Вычисление интеграла перекрытия между электронными состояниями . . . . .</b>	<b>105</b>
<b>Приложение Б. Вывод формул (2.27)–(2.34) . . . . .</b>	<b>107</b>
<b>Приложение В. Обоснование и пояснение формул (2.50) и (2.51)</b>	<b>111</b>
<b>Список литературы . . . . .</b>	<b>113</b>

## Введение

**Актуальность работы.** В последнее время активно изучаются теоретически и экспериментально различные физические явления, происходящие в поле ультракоротких лазерных импульсов, в том числе и аттосекундного диапазона (см., напр., обзор [1], содержащий обширный список литературы). Эти исследования позволяют изучать динамику атомных и молекулярных электронов, а также динамику движения ядер в молекулах, что представляет несомненный интерес как для физики атомов и молекул, так и для химии простейших систем.

В частности, особенности туннельного эффекта в атомах в поле ультракороткого лазерного импульса исследовались в работе [2], где была обнаружена когерентность волновых функций основного и возбужденных состояний образуемого иона. Эта когерентность проявляется в том, что относительная фаза указанных волновых функций не является случайной величиной, равномерно распределенной на интервале  $[0, 2\pi]$ . Описание данного явления в работах [3–5] основано на численном решении временного уравнения Шредингера.

Помимо этих, достаточно тонких исследований, в последнее время с более высокой точностью (десятки процентов вместо сотен процентов) измерены абсолютные значения вероятности туннельного эффекта в атомах (см., напр., недавнюю публикацию [6]). Интерпретация всех этих экспериментальных данных также требует уточнения существующей теории.

Взаимодействие интенсивного лазерного излучения с молекулами является предметом активных теоретических и экспериментальных исследований последних десятилетий [7–9]. По сравнению с атомами, в молекулах картина усложняется наличием колебательных и вращательных степеней свободы. Вместе с тем, открываются новые горизонты для изучения, например, процессов прохождения излучения через атмосферные газы (развитие искры) и лазерного разделения изотопов [10].

Однако существующая теория туннельной ионизации молекул не так по-

дробно разработана по сравнению с теорией для атомов. Поэтому развитие этой теории представляется вполне актуальной задачей.

**Цель работы.** Целью настоящей диссертационной работы является теоретическое исследование влияния индуцированного и постоянного дипольных моментов на туннельную ионизацию атомов и двухатомных молекул лазерным излучением.

Для достижения поставленной цели сформулированы следующие задачи:

1. Уточнить существующую теорию туннельной ионизации атомов для случая лазерного импульса с малым числом осцилляций (ультракороткий импульс) с учетом влияния наведенного дипольного момента и возбуждения остаточного иона.
2. Исследовать возбуждение мультиплетной структуры иона, образуемого в результате туннельной ионизации атома, как за счет прямого воздействия лазерного излучения, так и вследствие перерассеяния фотоэлектрона на родительском ионе.
3. Сравнить полученные результаты с результатами расчетов *ab initio* для некоторых инертных атомов и на основе этого сравнения оценить границы применимости классических балансных уравнений в задаче о туннельной ионизации атомов ультракоротким лазерным импульсом.
4. Проанализировать роль постоянного дипольного момента в переменном поле в многофотонном и туннельном режимах ионизации полярных молекул лазерным излучением и исследовать влияние постоянного дипольного момента на ионизацию двухатомных молекул в туннельном режиме.

**Методы проведения исследований.** При решении поставленных в диссертации задач использовались современные методы квантовой механики, не сводящиеся к теории возмущений: квазиклассические методы, адиабатическое приближение, метод Хартри–Фока, метод гауссовых орбиталей, метод сильной

связи каналов, приближение Борна–Оппенгеймера. Применение вышеперечисленных методов позволило максимально полно представить результаты в аналитическом виде, прибегая к численным расчетам лишь в случае крайней необходимости, что существенно облегчает понимание сущности исследованных явлений. Для реализации численных методов на ЭВМ применялись современные программные пакеты Mathematica, DARC, x2DHF, GAUSSIAN и DALTON.

### **Научная новизна:**

1. Теоретически исследовано возбуждение тонкой структуры мультиплета без изменения главного квантового числа посредством перерассеяния фотоэлектрона на родительском ионе в рамках «трехшагового сценария» без использования эмпирических формул.
2. Оценены границы применимости классических балансных уравнений при туннельной ионизации атомов.
3. Показано, что постоянный дипольный момент не влияет на ионизацию полярных молекул лазерным излучением в многофотонном режиме, но проявляется в туннельном режиме; количественно величина эффекта продемонстрирована на примере молекулы CO.

### **Основные положения, выносимые на защиту:**

1. Теория туннельной ионизации атомов ультракоротким лазерным импульсом, учитывающая влияние наведенного дипольного момента и возбуждение остаточного иона.
2. Влияние перерассеяния фотоэлектрона на заселенности мультиплетных состояний атомного иона.
3. Оценка границ применимости классических балансных уравнений в задаче туннельной ионизации атомов коротким лазерным импульсом.

4. Существенное влияние постоянного дипольного момента в туннельном режиме ионизации полярных молекул и пренебрежимо малое влияние в многофотонном режиме.

**Практическая значимость работы.** В диссертации предложены теоретические методы, позволяющие адекватно анализировать физические явления, возникающие при взаимодействии атомов и молекул с сильными лазерными полями, в том числе и ультракороткой длительности. Их практическая реализация не требует использования супер-ЭВМ.

Теория Келдыша, обобщенная на ультракороткие лазерные импульсы и учитывающая внутренние степени свободы, а также возмущение ионизуемых систем внешним полем, вполне удовлетворительно описывает процессы ионизации атомов и молекул лазерным излучением ближнего инфракрасного диапазона с интенсивностью  $\sim 10^{14}$  Вт/см<sup>2</sup>, характерной для современных источников. Отказ от приближения бесструктурного остова дает возможность учета многочисленных конкурирующих каналов ионизации. Разработанный относительно простой алгоритм позволяет вычислять выход атомных и молекулярных ионов в заданных состояниях в зависимости от параметров лазерного излучения. Результаты расчетов в рамках предложенной модели хорошо согласуются с результатами численного решения зависящего от времени уравнения для матрицы плотности в случае атомов неона и ксенона.

Результаты диссертации целесообразно использовать в научно-исследовательских организациях и центрах, занимающихся изучением взаимодействия сильного лазерного излучения с веществом: Институт общей физики РАН, Научно-исследовательский институт ядерной физики МГУ, Международный учебно-научный лазерный центр МГУ, НИЦ Курчатовский институт, Санкт-Петербургский государственный университет, Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Институт прикладной физики РАН, Воронежский государственный университет.

**Степень достоверности полученных результатов.** Достоверность результатов диссертации обеспечивается корректной постановкой исследовательских задач; последовательным применением современных методов теоретической физики; проверкой разработанных методов на контрольных примерах; совпадением расчетов, проведенных для частных и предельных случаев, с известными результатами; обоснованной сходимостью вычислительных процессов к искомым решениям; сравнением (при наличии возможности) с результатами, полученными в исследованиях других авторов.

**Апробация результатов.** Основные результаты диссертации докладывались на следующих конференциях:

1. Научные сессии Воронежского государственного университета (2013–2016).
2. 22nd Annual International Laser Physics Workshop (LPHYS'13), Prague, Czech Republic, July 15–19, 2013.
3. XX Конференция по фундаментальной атомной спектроскопии (ФАС-XX), Воронеж, 23–27 сентября 2013.
4. 24th Annual International Laser Physics Workshop (LPHYS'15), Shanghai, China, August 21–25, 2015.
5. 25th Annual International Laser Physics Workshop (LPHYS'16), Yerevan, Republic of Armenia, July 11–15, 2016.

**Публикации.** Материалы диссертации опубликованы в семи печатных работах. В их числе три статьи [11–13] в научных журналах, входящих в установленный ВАК РФ перечень ведущих изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций и четыре публикации в сборниках тезисов конференций [14–17].

**Личный вклад автора.** Большинство представленных в диссертации результатов численных расчетов получено лично автором. Подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем



вклад автора был существенным. Содержание диссертации отражает личный вклад автора в опубликованные работы.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, списка сокращений и условных обозначений, трех глав, заключения, трех приложений и списка литературы. Общий объем диссертации 127 страниц, из них 97 страниц основного текста, включая 12 рисунков и шесть таблиц. Список сокращений и условных обозначений содержит четыре страницы, приложения — восемь страниц. Список литературы включает 145 наименований на 15 страницах.

Всюду в работе, где не оговорено особо, используется атомная система единиц ( $\hbar = m_e = e = 1$ ).

## Список сокращений и условных обозначений

В список не включены общеупотребительные сокращения и условные обозначения, а также такие сокращения и обозначения, которые в тексте диссертации всегда сопровождаются расшифровкой (за исключением случаев, когда их включение необходимо для ясности изложения). Список упорядочен в алфавитном порядке: сначала русский, затем латинский и далее греческий алфавит.

- АДК — Аммосов, Делоне, Крайнов — авторы, предложившие теорию туннельной ионизации атомов и ионов электромагнитным полем в работе [18], уточняющую соответствующую теорию из работы [19] и получившую успешное сравнение с экспериментом
- ВАК — Высшая аттестационная комиссия
- ИК — инфракрасный
- МГУ — Московский государственный университет
- МИФИ — Московский инженерно-физический институт
- МО-АДК — обобщение теории АДК на простые молекулы и молекулярные ионы с использованием теории молекулярных орбиталей (МО)
- НИЦ — национальный исследовательский центр
- ППТ — Переломов, Попов, Терентьев — авторы, впервые предложившие теорию туннельной ионизации атомов и ионов электромагнитным полем в работе [19]
- СВЧ — сверхвысокочастотный
- $A(t)$  — мгновенная скорость возбуждения родительских ионов вследствие перерасеяния фотоэлектронов (скорость изменения заселенностей соответствующих ионных состояний)
- $F$  — напряженность внешнего электрического поля (для переменного

поля имеется в виду мгновенное значение напряженности)

- $\tilde{F}$  — амплитудная напряженность переменного внешнего электрического поля
- $F^{(-)}$  — сила, действующая на электрон со стороны внешнего электрического поля
- $F_a$  — атомная напряженность поля (в нерелятивистском случае  $F_a = \kappa^3$ ); также может обозначать атомную единицу напряженности (1 а. е., выраженную в В/см)
- $I$  — интенсивность электромагнитного излучения
- $I_a$  — атомная единица интенсивности
- $I_{\text{exp}}$  — экспериментальное значение  $I_p$  (см. ниже)
- $I_{fi}^{(e)}$  — интеграл перекрытия между электронными состояниями остова нейтрального атома (молекулы) и его (ее) иона
- $I_{fi}^{(v)}$  — интеграл перекрытия между колебательными состояниями (квадрат его модуля называется фактором Франка–Кондона)
- $I_p$  — потенциал ионизации атома, молекулы, иона
- $N$  — число периодов в лазерном импульсе
- $N_0$  — параметр многоквантовости
- $P$  — заселенность заданного состояния атомов, молекул или ионов
- $\mathbf{p}, \mathbf{p}_{\text{mol}}$  — постоянный дипольный момент нейтральной молекулы
- $\mathbf{p}_e$  и  $\mathbf{p}_{\text{ion}}$  — постоянные дипольные моменты молекулярного остова и молекулярного иона, соответственно
- $\mathbf{R}_e$  — вектор, проведенный вдоль оси линейной молекулы; в случае двухатомной молекулы его длина равна межъядерному расстоянию в

состоянии равновесия

- $\tilde{\mathbf{r}}$  — наиболее вероятное значение радиус-вектора электрона в момент окончания туннелирования
- $r_0$  — наименьший радиус лазерного пучка в фокусе (радиус перетяжки)
- $S$  — выход ионов в фокальном объеме лазерного пучка (или сигнал детектора от ионов  $\text{CO}^+$ ), усредненный по ориентациям молекулярных осей; также может обозначать вспомогательную сумму (см. формулы (A.2) и (A.3))
- $S_1$  — выход ориентированных ионов  $\text{CO}^+$  в фокальном объеме лазерного пучка
- $\tilde{\mathbf{v}}$  — наиболее вероятное значение вектора скорости электрона в момент окончания туннелирования
- $W$  — мгновенная вероятность ионизации атомов, молекул или ионов в единицу времени
- $w$  — вероятность возбуждения иона в момент перерасеяния электрона; также может обозначать вспомогательную функцию, влияющую на зависимость интенсивности в лазерном пучке от пространственных координат
- $Z_{lm}$  — дипольно-сферические функции
- $\alpha$ ,  $\alpha_{\parallel}$  и  $\alpha_{\perp}$  — соответственно поляризуемость атома, продольная и поперечная (относительно оси линейной молекулы) компоненты ее поляризуемости (или те же величины для ионов)
- $\Gamma$  — ширина квазистационарного уровня, обусловленная вероятностью его распада
- $\gamma$  — параметр Келдыша (параметр адиабатичности)

- $\gamma_{aJM}$  — вторая гиперполяризуемость атома, молекулы или иона в состоянии с полным моментом  $J$ , его проекцией  $M$  и остальными квантовыми числами  $a$
- $\Delta_j$  — энергия возбуждения остаточного иона в состояние с квантовыми числами  $j$
- $\kappa$  — волновое число активного электрона, когда он находится в связанном состоянии ( $\kappa = \sqrt{2I_p}$ )
- $\nu$  — эффективное главное квантовое число
- $\rho$  — радиальная координата в цилиндрической системе координат
- $\sum'$  — штрих над знаком суммы означает пропуск слагаемого, содержащего деление на нуль
- $\sigma$  — сечение перерасеяния; также может обозначать ширину нормального распределения продольной компоненты скорости электрона в момент окончания туннелирования; также может применяться для обозначения симметрии высшей занятой орбитали в молекуле
- $\chi_{\mu, v_\mu}$  — колебательная волновая функция, соответствующая квантовому числу  $v_\mu = 0, 1, \dots$ ; индекс  $\mu$  нумерует состояние молекулы
- $\Omega$  — сила столкновения (аналог силы осциллятора для свободно-свободных переходов); также может обозначать вращательную частоту молекулы
- $\omega$  и  $\omega_e$  — круговые частоты колебаний лазерного поля и ядер в двухатомной молекуле, соответственно
- $\omega_{ab}$  — частота перехода между состояниями  $E_a$  и  $E_b$  ( $\omega_{ab} = E_a - E_b$ ; индексы  $a$  и  $b$  здесь обозначают квантовые числа (либо наборы квантовых чисел), определяющие начальное и конечное состояния)
- $\omega_{\min}$  — наименьшая по модулю из всех  $\omega_{ab}$  для определенной задачи

## Глава 1

# Туннельная ионизация атомов и простейших молекул

Данная глава является реферативной. В ней дается обзор основной литературы, посвященной теоретическому исследованию туннельной ионизации атомов и молекул лазерным излучением.

В разделе 1 анализируются основные теоретические методы исследования туннельной ионизации атомов и молекул постоянными полями: квазистационарное приближение, а также квазиклассический метод (формула Смирнова–Чибисова). Также уделено внимание приближению Бейтса–Дамгаард, являющемуся теоретической основой для исследования туннельной ионизации. Сделан обзор литературы по исследованию туннельной ионизации постоянным полем, в том числе и при наличии постоянного дипольного момента.

В разделе 2 излагается теория адиабатического приближения Борна–Фока, являющегося основным в данной диссертации.

Раздел 3 содержит обзор литературы, в которой излагается современная теория Келдыша, пригодная также и для коротких импульсов. Устанавливается связь туннельного предела с адиабатическим приближением.

В разделе 4 приведен обзор методов учета внутренних степеней свободы (многоэлектронных эффектов и движения ядер) в задачах туннельной ионизации атомов и простых молекул.

### 1.1. Туннельная ионизация постоянным полем

Задача взаимодействия сложных атомов (ионов) и молекул с полем оптического излучения упрощается, если воздействие электромагнитного поля на атом или молекулу, а также их ионы, заменить воздействием поля на один

так называемый «активный» электрон валентной оболочки, который движется в некотором усредненном потенциале (приближение единственного активного электрона). Усредненный потенциал создается кулоновским полем остальных электронов и ядер.

### 1.1.1. Туннельный эффект в атомах

При теоретическом описании оптических переходов в атомах и молекулах для волновой функции связанного электрона часто используется приближение Бейтса–Дамгаард [20]. Физическим обоснованием данного приближения является то обстоятельство, что вероятность оптического перехода в калибровке длины [21] определяется матричным элементом координаты электрона. Тем самым основной вклад в матричный элемент дает область движения электрона, далекая от атомного или молекулярного остатка, где потенциал этого остатка можно считать кулоновским. Поэтому асимптотическое поведение волновой функции валентного атомного электрона (или высшей занятой орбитали) в сферических координатах определяется формулой [22]:

$$\Psi_{\nu lm}(\mathbf{r}) \approx C_{\nu l} \kappa^{3/2} (\kappa r)^{\nu-1} e^{-\kappa r} Y_{lm}(\mathbf{r}/r). \quad (1.1)$$

Здесь  $\kappa$  — волновое число связанного электрона, определяемое через энергию связи (потенциал ионизации)  $I_p > 0$  соотношением

$$I_p = \kappa^2/2 = Z^2/(2\nu^2), \quad (1.2)$$

$Z$  — заряд остаточного иона,  $C_{\nu l}$  — некоторая постоянная,  $\nu = Z/\kappa$  — эффективное главное квантовое число.

Непосредственное вычисление безразмерной константы  $C_{\nu l}$  может быть выполнено с использованием одноэлектронных волновых функций, полученных методом Хартри–Фока. Однако волновые функции атомов принимают асимптотический вид (1.1) на расстояниях  $r_{as} \gtrsim 100$  а. е., и поэтому результат оказывается нестабильным относительно варьирования  $r_{as}$ , а зачастую и недостижи-

мым. Проблема решается использованием уточненного асимптотического вида волновой функции [23], который отличается от (1.1) дополнительным множителем

$$1 + \frac{l(l+1) - \nu(\nu-1)}{2\kappa r}, \quad (1.3)$$

дающим исчезающую на бесконечности поправку  $\sim r^{-1}$ . Введение множителя (1.3) позволяет добиться стабильности до четырех значащих цифр в константе  $C_{\nu l}$  на расстояниях  $10 \dots 20$  а. е. Вычисленные таким образом константы для валентных орбиталей ряда атомов приведены, например, в справочнике [24].

Таким образом, параметрами волновой функции оптического электрона в приближении Бейтса–Дамгаард являются потенциал ионизации  $I_p$  и константа  $C_{\nu l}$ , определяющая асимптотику (1.1). Данное приближение пока является единственным для расчета вероятности туннельной ионизации атомов и молекул, которой посвящена диссертация.

Если электрон, связанный центральным полем, поместить во внешнее постоянное однородное электрическое поле, то в направлении вектора электрической силы образуется потенциальный барьер. Туннелирование атомного электрона сквозь такой барьер приводит к ионизации атома. Стационарное уравнение Шредингера для активного (оптического) электрона при наличии внешнего постоянного электрического поля  $\mathbf{F}$  имеет вид:

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_c(\mathbf{r}) - \frac{Z}{r} - Fz \right] \Psi(\mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{r}). \quad (1.4)$$

Здесь  $V_c(\mathbf{r})$  — усредненный потенциал, создаваемый  $N_c$  остовными электронами, ось  $z$  направлена вдоль вектора  $-\mathbf{F}$ .

Туннельный эффект занимает особое место в квантовой механике. Как известно, с его помощью было объяснено явление  $\alpha$ -распада, что явилось одним из триумфов квантовой теории на этапе ее становления.

Туннельная ионизация атома водорода из основного состояния впервые была исследована теоретически в квазиклассическом приближении в параболической системе координат в работе Ланцоша [25]. Предложенная им теория толь-



ко через много лет была обобщена Б. М. Смирновым и М. И. Чибисовым [26] на случай туннельной ионизации электрона с произвольными квантовыми числами  $l$  и  $m$  из произвольного атома. Это, в свою очередь, стало возможным благодаря приближению Бейтса–Дамгаард.

В работе [26] вывод формулы для скорости туннельной ионизации (вероятности ионизации в единицу времени) осуществлялся в параболической системе координат в квазиклассическом приближении. За основу была взята асимптотическая форма волновой функции активного электрона (1.1). Окончательное выражение для скорости туннелирования (формула Смирнова–Чибисова) имеет вид:

$$W_{\nu lm}^{(S-Ch)}(F) = C_{\nu l}^2 \kappa^2 \frac{1}{2^{|m|} |m|!} \left( l + \frac{1}{2} \right) \frac{(l + |m|)!}{(l - |m|)!} \times \\ \times \left( \frac{2F_a}{F} \right)^{2\nu - |m| - 1} \exp \left( -\frac{2F_a}{3F} \right), \quad (1.5)$$

где

$$F_a = \kappa^3 \quad (1.6)$$

— напряженность кулоновского поля остаточного иона на боровской орбите активного электрона ( $F_a \sim 10^9$  В/см). Примечательно, что точная формулировка задачи туннельной ионизации сложного атома не допускает разделения переменных в параболических координатах в отличие от атома водорода [25]. Однако авторам [26] удалось показать, что для квазиклассического расчета вероятности туннельного эффекта в произвольном атоме достаточно знать лишь эффективное главное число  $\nu$ , или квантовый дефект связанного состояния туннелирующего электрона  $\delta = n - \nu$ , где  $n$  — главное квантовое число.

Примечательно, что основная (наиболее сильная) — экспоненциальная зависимость скорости туннельной ионизации от напряженности, следующая из этой формулы, — такая же, как и для основного состояния атома водорода [25]. Точно такая же экспонента возникает и для туннельной ионизации электрона, связанного в короткодействующем потенциале, например, в отрицательном

ионе. Различие всех этих случаев проявляется только в предэкспоненциальном множителе. Следует, однако, отметить, что для полей с кулоновской асимптотикой предэкспоненциальный множитель является весьма существенным.

Чтобы формула Смирнова–Чибисова была верна, потенциальный барьер должен существовать и быть достаточно широким для применимости квазиклассического приближения. Это возможно, если внешнее поле  $F$  существенно слабее кулоновского поля  $F_a$ , удерживающего электрон в атоме. Точнее говоря,

$$F \ll \frac{Z^3}{16\nu^4}. \quad (1.7)$$

Поэтому квазиклассический метод расчета скорости туннелирования через барьер, образованный внешним полем, часто называется приближением слабого поля. При невыполнении условия (1.7) ионизация становится надбарьерной, т. е. возможной и в классическом случае.

Формула Смирнова–Чибисова (1.5) не учитывает сдвиг энергетического уровня, с которого испускается электрон, под воздействием внешнего поля. Однако при условии (1.7) величина (1.5) является экспоненциально малой. В этом случае состояние электрона будет квазистационарным (распадным), в котором плотность вероятности уменьшается с течением времени по закону  $e^{-\Gamma t}$ , где  $\Gamma = W_{\nu lm}^{(S-Ch)}(F)$  (в атомных единицах). Другими словами, в квазистационарном состоянии энергия становится комплексной, получая малую мнимую добавку  $-i\Gamma/2$ , где величина  $\Gamma$  называется шириной уровня и для валентного электрона в атоме (ионе) имеет вид (1.5).

И вещественный, и мнимый сдвиги энергии квазистационарного состояния в постоянном внешнем поле могут быть вычислены в аналитической форме без использования теории возмущений лишь для  $s$ -электрона ( $l = m = 0$ ), движущегося в потенциале нулевого радиуса. Для случая короткодействующих потенциалов в формулах (1.1), (1.2) и (1.5) необходимо положить  $Z = 0$ ,  $\nu = 0$ , сохраняя  $\kappa = Z/\nu$  конечным. Такая задача впервые была решена в работе [27], где получено трансцендентное уравнение для энергии квазистационарного

состояния. Его приближенное решение имеет вид:

$$E \approx -\frac{\kappa^2}{2} - \frac{1}{2}\alpha F^2 - \frac{1}{2}i\Gamma. \quad (1.8)$$

Здесь  $\alpha = (2\kappa^3)^{-1}$  — поляризуемость связанного состояния;

$$\Gamma = \frac{F}{\kappa^3} \exp\left(-\frac{2\kappa^3}{3F}\right),$$

причем  $\Gamma$  отличается от (1.5) постоянным множителем, не зависящим от  $F$ . Второе слагаемое в (1.8) соответствует квадратичному штарковскому сдвигу энергетического уровня электрона. Третье слагаемое обуславливает распад квазистационарного состояния по туннельному механизму. Более точные выражения для  $\Gamma$  получено в работах [28, 29].

Дальнейшее уточнение решения данной задачи выполнено в обзоре [30], где также был развит формализм квазиэнергий для работы с квазистационарными состояниями. Многоканальная теория туннельной ионизации из короткодействующего потенциала постоянным электрическим полем развита в работах [31–34]. Однако модели короткодействующих потенциалов применимы лишь для отрицательных ионов. Для потенциалов с кулоновской асимптотикой широко используется квазиклассическое приближение наряду с прямым численным решением временного уравнения Шредингера.

### 1.1.2. Туннельный эффект в молекулах

Наличие колебательных и вращательных степеней свободы в молекулах открывает новые горизонты в исследовании воздействия внешних электромагнитных полей на молекулы в сравнении с атомами, в частности, на их туннельную ионизацию. Однако в ранних работах учитывалось лишь главное отличие молекул от атомов — отсутствие сферической симметрии у большинства молекул.

Так, например, в работе [35] формула Смирнова–Чибисова (1.5) обобщена для высоковозбужденного (ридберговского) электронного состояния молекулы

введением в (1.4) дополнительного взаимодействия ридберговского электрона с постоянным дипольным моментом остова.

Вариант решения проблемы отсутствия сферической симметрии предложен в работе [36]. В основе лежит обобщение асимптотической волновой функции высшей занятой орбитали (1.1) на случай нецентрального потенциала в сферических координатах:

$$\Psi_{\nu m}(\mathbf{r}) \approx C_{\nu m} \kappa^{3/2} (\kappa r)^{\nu-1} e^{-\kappa r} \sum_{l=|m|}^{\infty} C_l Y_{lm}(\mathbf{r}/r), \quad \sum_{l=|m|}^{\infty} |C_l|^2 = 1. \quad (1.9)$$

Формула (1.9) записана для линейной молекулы ( $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCN}$  и др.), в которой проекция орбитального момента на ось молекулы сохраняется и поэтому определяется фиксированным квантовым числом  $m$ . В молекулах с нелинейной формой ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{CH}_4$ ) данная величина не сохраняется. В этом случае в (1.9) необходимо сделать замену  $C_l \rightarrow C_l^{(m)}$  и провести дополнительное суммирование по  $m$ . В симметричных же линейных молекулах ( $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ) в сумме (1.9) ненулевыми будут только те слагаемые, для которых  $l$  имеет ту же четность, что и  $|m|$ : для  $\sigma$ -электронов ( $m = 0$ )  $l = 0, 2, \dots$ , для  $\pi$ -электронов ( $m = \pm 1$ )  $l = 1, 3, \dots$

Обобщение формулы (1.5) с учетом (1.9) приводит к основной формуле теории туннельной ионизации линейной молекулы постоянным полем [36]:

$$W_{\nu m}^{(\text{dc},0)}(\mathbf{F}, \mathbf{R}_e) = C_{\nu m}^2 \kappa^2 \sum_{m'} \frac{B_{m'}^2(-\hat{\mathbf{R}}_e)}{2^{|m'|} |m'|!} \left( \frac{2\kappa^3}{F} \right)^{\frac{2}{\kappa} - |m'| - 1} \exp \left[ -\frac{2\kappa^3}{3F} \right]. \quad (1.10)$$

Здесь  $\mathbf{R}_e$  — радиус-вектор, проведенный вдоль оси молекулы,

$$B_{m'}(\hat{\mathbf{k}}_F) = \sum_l C_l D_{m',m}^l(\hat{\mathbf{k}}_F) \sqrt{\frac{2l+1}{2} \frac{(l+|m'|)!}{(l-|m'|)!}},$$

вектор  $\hat{\mathbf{k}}_F = \mathbf{k}_F/k_F$  указывает направление электрической силы, действующей на электрон со стороны поля, используется стандартное обозначение для  $D$ -функции Вигнера, ось  $z$  направлена вдоль вектора напряженности электрического поля  $\mathbf{F}$ .

Выражение (1.10) обобщает формулу Смирнова–Чибисова на случай нецентрального потенциала. Здесь предполагается, что заряд остаточного иона  $Z = 1$ . Знак «минус» перед  $\mathbf{R}_e$  указан по той причине, что электрическая сила, действующая на электрон, направлена навстречу вектору напряженности поля. В работе [36] этот знак пропущен, что не является ошибкой для случая симметричных двухатомных молекул.

Как и в атомах, формула (1.10) требует использования таких параметров молекулы, как потенциала ионизации, а также констант  $C_{vm}$ ,  $C_l$  (структурных факторов). Для их получения авторы [36] используют простейший эмпирический модельный потенциал. В последующей работе этих авторов [37] используется более реалистичный модельный потенциал, вычисляемый методами функционала плотности с использованием численных методов квантовой химии, а именно программы GAUSSIAN [38].

Туннельная ионизация молекул постоянным полем исследовалась также в квазистационарном приближении методом комплексного времени в работах [39, 40].

Формула (1.10), строго говоря, применима лишь для неполярных молекул, в частности, для симметричных линейных молекул с центром инверсии ( $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CO_2$  и т. д.). Молекула без центра инверсии является полярной, т. е. имеет постоянный дипольный момент при отсутствии внешних электрических полей. Поэтому формула для скорости туннельной ионизации полярной молекулы постоянным полем должна учитывать взаимодействие ее дипольного момента с полем — линейный эффект Штарка.

В работах [41–44] подчеркивается исключительная важность линейного эффекта Штарка, который учитывается введением дополнительного множителя  $\exp(-2p_z\kappa)$  в выражение для скорости туннелирования:

$$W_{vm}^{(dc)}(\mathbf{F}, \mathbf{R}_e) = \exp(-2p_z\kappa)W_{vm}^{(dc,0)}(\mathbf{F}, \mathbf{R}_e). \quad (1.11)$$

Здесь  $W_{vm}^{(dc,0)}$  дается выражением (1.10),  $p_z$  — проекция вектора постоянного

дипольного момента  $\mathbf{p}$  высшей занятой орбитали на направление электрического вектора. Значение  $\mathbf{p}$  в этих работах предлагается вычислять в системе центра масс ядер. Указанный дополнительный, не зависящий от поля множитель  $\exp(-2p_z\kappa)$ , возникает за счет изменения потенциала ионизации под воздействием внешнего поля на постоянный дипольный момент:

$$I_p \rightarrow I_p + \mathbf{p}\mathbf{F}.$$

Как и в случае с формулой Смирнова–Чибисова, рассмотрение проведено в параболических координатах, однако, для возможности разделения переменных линейная молекула выбирается ориентированной только вдоль вектора напряженности. Для вычисления структурных факторов в сложных молекулах в работах [43, 44] использовались гауссовы базисные наборы, специальным образом оптимизированные с помощью программы DALTON [45].

В недавней работе [46] исследован туннельный фотоотрыв в модельной молекуле с одним электроном и двумя центрами под воздействием постоянного поля. Предполагалось, что связанный электрон движется в потенциале нулевого радиуса. Использование метода комплексных квазиэнергий и теории эффективного радиуса показало, что множитель  $\exp(-2p_z\kappa)$  возникает в формуле для скорости туннельного фотоотрыва естественным образом без явного учета линейного эффекта Штарка.

## 1.2. Адиабатическое приближение

Адиабатическое приближение впервые было предложено М. Борном и В. А. Фоком [47]. Его дальнейшее развитие излагается в обзоре [48]. Также оно приведено в учебной литературе [22] (§ 31) и [49] (§ 53). Далее будут изложены основы адиабатического приближения, следуя [47] и [22].

Пусть требуется решить временное уравнение Шредингера

$$i\frac{\partial\Phi}{\partial t} = \hat{H}(t)\Phi \quad (1.12)$$

с гамильтонианом, зависящим от времени. Его решение ищется в виде разложения по функциям  $\Psi_n(\xi, t)$ , являющимся собственными функциями оператора  $\hat{H}(t)$ . Функции  $\Psi_n(\xi, t)$  предполагаются известными из решения уравнения

$$\hat{H}(t)\Psi_n(\xi, t) = E_n(t)\Psi_n(\xi, t), \quad (1.13)$$

формально совпадающего со стационарным уравнением Шредингера с параметрической зависимостью от  $t$ . Поэтому  $E_n(t)$  и  $\Psi_n(\xi, t)$  тоже зависят от времени как от параметра. Спектр оператора  $\hat{H}(t)$  для простоты предполагается дискретным и невырожденным. Предполагается также, что функции  $\Psi_n$  ортонормированы.

Если зависимость гамильтониана от времени включается в момент  $t \rightarrow -\infty$ , то решение уравнения (1.12) представляется в виде

$$\Phi(\xi, t) = \sum_n a_n(t)\Psi_n(\xi, t) \exp \left[ -i \int_{-\infty}^t E_n(t') dt' \right], \quad (1.14)$$

а система уравнений для  $a_n(t)$  записывается следующим образом:

$$\frac{da_k(t)}{dt} = \sum_n' \frac{a_n(t)}{\omega_{kn}(t)} \exp \left[ i \int_{-\infty}^t \omega_{kn}(t') dt' \right] \left\langle \Psi_k \left| \frac{\partial \hat{H}}{\partial t} \right| \Psi_n \right\rangle, \quad (1.15)$$

где  $\omega_{kn}(t) = E_k(t) - E_n(t)$ . Здесь и далее штрих над знаком суммы означает пропуск содержащего деление на нуль слагаемого (в данном случае слагаемого с  $n = k$ ). В начальный момент времени функция  $\Phi(\xi, t)|_{t \rightarrow -\infty}$  предполагается известной и определяет начальные условия для системы уравнений (1.15). Выражения (1.13), (1.14) и (1.15) вместе эквивалентны исходному уравнению (1.12).

Если оператор  $\hat{H}(t)$  меняется с течением времени достаточно медленно (см. ниже), то систему уравнений (1.15) можно решать методом последовательных приближений. В этом и состоит идея адиабатического приближения. В качестве нулевого приближения берутся начальные условия (т. е. считается, что  $a_n$  константы). Затем, подставив  $a_n$  в нулевом приближении в правые части уравнений

(1.15), рассчитываются  $a_n(t)$  в первом приближении, и т. д. Для приближения порядка  $l > 0$  справедливо выражение

$$a_k^{(l)}(t) = \int_{-\infty}^t \sum'_n \frac{a_n^{(l-1)}(t')}{\omega_{kn}(t')} \exp \left[ i \int_{-\infty}^{t'} \omega_{kn}(t'') dt'' \right] \left\langle \Psi_k \left| \frac{\partial \hat{H}(t')}{\partial t'} \right| \Psi_n \right\rangle dt'. \quad (1.16)$$

Чаще всего рассматривается система, которая в начальный момент времени  $t = 0$  находится в каком-либо стационарном состоянии  $i$ , так что начальные условия (и  $a_n$  в нулевом приближении) имеют вид  $a_n = \delta_{in}$ . Тогда выражение (1.14) запишется следующим образом

$$\Phi(\xi, t) = \Psi_i(\xi, t) \exp \left[ -i \int_0^t E_i(t') dt' \right], \quad (1.17)$$

а вероятность перехода в другое состояние  $f$  будет равна нулю ( $W = |a_f|^2 = 0$ ). Поэтому для расчета этой вероятности необходимо применить первое приближение (при условии, что переход осуществляется напрямую без промежуточных состояний). Как правило, первым приближением и ограничиваются для анализа неадиабатических эффектов.

Строгие условия применимости адиабатического приближения были сформулированы в [47]; в недавних работах [50, 51] они были уточнены. Условие с ясным физическим смыслом можно получить, например, в соответствии с изложенным в § 31 из [22]. Для оценки интегралов в (1.16) можно допустить, что величины  $\omega_{kn}$  и  $\langle \Psi_k | \partial \hat{H}(t') / \partial t' | \Psi_n \rangle$  не зависят от времени. Тогда в приближении первого порядка получается

$$a_k^{(1)}(t) \approx \frac{1}{i\omega_{ki}^2} \langle \Psi_k | \partial \hat{H} / \partial t | \Psi_i \rangle (e^{i\omega_{ki}t} - 1), \quad k \neq i.$$

Поэтому условие применимости будет следовать из требования малости  $a_k^{(1)}$ :

$$\frac{\sqrt{\sum'_k |\langle \Psi_k | \partial \hat{H} / \partial t | \Psi_i \rangle|^2}}{\omega_{\min}^2} \ll 1. \quad (1.18)$$



Здесь  $\omega_{\min}$  — наименьшая по модулю из всех  $\omega_{kn}$ ; данное условие применимости должно выполняться для любого момента времени, в который были вычислены величины  $\omega_{kn}$  и  $\langle \Phi_k | \partial \hat{H}(t) / \partial t | \Phi_n \rangle$ , считавшиеся затем не зависящими от времени (см. выше). Физический смысл условия (1.18) заключается в следующем: для применения адиабатического приближения необходимо, чтобы вероятность системы остаться в начальном состоянии была гораздо больше полной вероятности перехода во все остальные состояния. Таким образом, в основе адиабатического приближения лежит использование волновой функции в виде (1.17), в котором величины  $E_i(t)$  и  $\Psi_i(\xi, t)$  удовлетворяют уравнению (1.13).

Для выполнения условия (1.18) необходима малость  $\partial \hat{H} / \partial t$ , т. е. гамильтониан должен меняться с течением времени достаточно медленно, о чем было сказано ранее. Вместе с тем  $\omega_{\min}$  (частота перехода в «ближайшее» состояние) не должна быть мала.

Для вычисления матричных элементов в (1.18), очевидно, необходимо знать все собственные функции  $\Psi_n(\xi, t)$ . Однако в задачах, рассматриваемых в данной диссертации (туннельная ионизация атомов и молекул), известна только волновая функция начального состояния  $\Psi_i$ . Поэтому условие (1.18) в данном случае оказывается формально верным, но требует иной формулировки.

В качестве примера использования адиабатического приближения можно рассмотреть взаимодействие оптического электрона в атоме с монохроматическим линейно-поляризованным излучением, у которого

$$F(t) = \tilde{F} \sin \omega t.$$

Здесь  $\tilde{F}$  — амплитуда напряженности,  $\omega$  — частота. В этом случае условие (1.18), требующее удаленности частоты  $\omega$  от резонанса между связанными состояниями, принимает вид:

$$\omega \ll \kappa^2. \quad (1.19)$$

Действительно,  $|\langle \Psi_k | \partial \hat{H} / \partial t | \Psi_i \rangle| \sim \omega F l_b \sim \omega \kappa^2$ , где  $l_b \sim \kappa^2 / F$  — длина подбарьерного пути у электрона. Оценка резонансной частоты дает  $\omega_{\min} \sim \kappa^2$ . Таким

образом, справедливость (1.19) доказана.

Малость возмущения по сравнению с энергиями возбуждения электрона выражается соотношением

$$\tilde{F} \ll F_a, \quad (1.20)$$

где  $F_a$  определено в (1.6).

Адиабатическое приближение является ключевым в данной диссертации. Условия его применимости выражаются соотношениями (1.19) и (1.20), которые верны и для простейших молекул.

## 1.3. Теория Келдыша

### 1.3.1. Общий формализм

Теория ионизации атома в сильном лазерном поле, как и вся теория многофотонных процессов в атомах, была заложена Л. В. Келдышем в работе [52]. В этой работе было показано, что многофотонный режим ионизации, при котором вероятность фотоэффекта зависит от интенсивности излучения по степенному закону, и туннельный режим, определяемый экспоненциальной функцией напряженности поля (см. (1.5)), являются разными предельными случаями одного и того же квантового процесса.

В дипольном приближении, справедливом, когда длина волны излучения значительно превышает размер области локализации связанного электрона, взаимодействие оптического электрона с электромагнитным полем в калибровке длины имеет вид:

$$\hat{V}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{r}\mathbf{F}(t),$$

где  $\mathbf{F}(t)$  — вектор электрического поля световой волны. В дипольном приближении это поле не зависит от координат. Предполагается, что поле  $\mathbf{F}(t)$  мало по сравнению с характерным полем, удерживающим электрон в связанном состоянии. Последнее предположение полностью аналогично такому же предположе-

нию, использованному при рассмотрении туннельного эффекта в постоянном поле.

Теория Келдыша базируется на непертурбативной теории квантовых переходов. Основное приближение Келдыша состоит в замене неизвестной точной волновой функции электрона в конечном состоянии на волновую функцию электрона в поле плоской электромагнитной волны, то есть в пренебрежении влиянием связывающего потенциала на движение свободного электрона. По этой причине теория Келдыша иногда называется приближением сильного поля. Волновая функция электрона в поле плоской электромагнитной волны без учета спина часто называется волковской функцией и в калибровке длины имеет вид [53, 54]

$$\Psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \exp \left\{ i \left[ \mathbf{v}(t)\mathbf{r} - \frac{1}{2} \int_{-\infty}^t \mathbf{v}^2(t') dt' \right] \right\}. \quad (1.21)$$

Здесь

$$\mathbf{v}(t) = \mathbf{p} + \frac{1}{c} \mathbf{A}(t),$$

$\mathbf{p}$  — канонический импульс,  $\mathbf{A}(t)$  — векторный потенциал электромагнитной волны,  $\mathbf{F}(t) = -c^{-1} \dot{\mathbf{A}}(t)$ ,  $c = 137.036$  а. е. — скорость света.

Фактически пренебрежение влиянием связывающего потенциала на движение свободного электрона может быть оправдано лишь для короткодействующего потенциала, поскольку такой потенциал искажает только свободные  $s$ -волны. Поэтому формально теория Келдыша в ее оригинальном виде применима, в какой-то степени, только для фотоотрыва электронов от отрицательных ионов. В этом случае для волновой функции начального состояния можно использовать формулу (1.1), положив в ней  $Z = 0$ ,  $\nu = 0$ ,  $l = m = 0$ . Однако основные принципиальные результаты теории Келдыша допускают перенос и на случай многоэлектронного атома.

В рамках теории Келдыша энергия фотона лазерного излучения предпо-

лагается малой в сравнении с потенциалом ионизации:

$$\omega \ll I_p. \quad (1.22)$$

Условие (1.22) вместе с условием малости напряженности электрического поля световой волны по сравнению с внутриатомным полем позволяют аналитически вычислить амплитуду связанно-свободного ионизационного перехода, используя метод седловой точки при интегрировании по времени в комплексной плоскости и разложение амплитуды ионизации в ряд Фурье.

Для монохроматического линейно-поляризованного излучения

$$\mathbf{F}(t) = \mathbf{e}_z \tilde{F} \sin \omega t \quad (1.23)$$

с амплитудной напряженностью  $\tilde{F}$  и частотой  $\omega$ , скорость ионизации с точностью до предэкспоненциального множителя дается выражением:

$$W^{(K)}(\tilde{F}) \sim \exp \left[ -\frac{2I_p}{\omega} f(\gamma) \right], \quad (1.24)$$

где

$$f(\gamma) = \left( 1 + \frac{1}{2\gamma^2} \right) \operatorname{arsh} \gamma - \frac{\sqrt{1 + \gamma^2}}{2\gamma} \quad (1.25)$$

— функция Келдыша, а параметр адиабатичности  $\gamma$ , или параметр Келдыша, определяется соотношением:

$$\gamma^2 = 2I_p \omega^2 / \tilde{F}^2 = (\kappa \omega / \tilde{F})^2. \quad (1.26)$$

Таким образом, скорость ионизации в рамках теории Келдыша практически полностью определяется единственным параметром Келдыша, который определяется потенциалом ионизации  $I_p$  и параметрами поля  $\omega$ ,  $\tilde{F}$ .

Как видно из (1.24), (1.25), именно параметр  $\gamma$  определяет характер процесса нелинейной ионизации. В низкочастотном пределе, при условии

$$\gamma^2 \ll 1, \quad (1.27)$$

реализуется туннельный режим ионизации. В этом пределе зависимость скорости туннелирования от частоты исчезает:

$$f(\gamma) \approx 2\gamma/3, \quad W^{(K)}(\tilde{F}) \sim \exp\left[-\frac{2F_a}{3\tilde{F}}\right],$$

где  $F_a$  определяется соотношением (1.6).

Если же выполнено условие

$$\gamma^2 \gg 1,$$

то ионизация происходит в многофотонном режиме:

$$f(\gamma) \approx \ln(2\gamma) - \frac{1}{2}, \quad W^{(K)}(\tilde{F}) \sim I^{N_0},$$

где  $I \sim \tilde{F}^2$  — интенсивность лазерного излучения,  $N_0 = I_p^{(1)}/\omega$  — количество фотонов, поглощенных электроном для достижения порога ионизации (так называемый параметр многоквантовости),

$$I_p^{(1)} = I_p + \frac{\tilde{F}^2}{4\omega^2}.$$

Для случаев циркулярной и эллиптической поляризации вероятность ионизации будет иметь тот же вид, что и (1.24), но с несколько более сложной зависимостью  $f(\gamma)$  [19, 55].

Как указывалось выше, моделирование состояния фотоэлектрона функцией (1.21) можно оправдать только в короткодействующем потенциале. Тем не менее, теория Келдыша является непertурбативной и явно демонстрирует, что туннельный и многофотонный режим — это предельные случаи процесса ионизации.

Наиболее полное освещение современного состояния развития теории Келдыша содержится в обзорах [55–58]. В частности, современная теория Келдыша позволяет корректно учитывать влияние кулоновской асимптотики потенциала остаточного иона, в состоянии описывать релятивистские эффекты, а также может быть модифицирована для сверхкоротких (аттосекундных) импульсов.

В последнем случае при некоторых способах параметризации этих импульсов результаты получаются в замкнутой аналитической форме. В работах [59, 60] развита отличная от теории Келдыша адиабатическая теория фотоотрыва для ультракоротких импульсов с длительностью менее одного периода. Вместо параметра Келдыша в ней фигурирует отношение длительности импульса к характерному времени для «атома».

### 1.3.2. Теория ППТ (АДК)

Туннельный предел теории Келдыша можно получить и в адиабатическом приближении, основываясь на стационарной теории туннельного вырывания электрона из короткодействующего потенциала. Поскольку формула для вероятности туннельного эффекта в постоянном поле в атоме (1.5) отличается от случая короткодействующего потенциала лишь предэкспоненциальным множителем, следует ожидать, что туннельный предел существует и при наличии у потенциала атомного остатка кулоновской асимптотики.

Если предположить, что напряженность линейно поляризованного монохроматического поля (1.23) изменяется с течением времени адиабатически медленно, то волновая функция оптического электрона будет удовлетворять уравнению Шредингера (1.4), в котором постоянное поле  $F$  заменяется переменным

$$F \rightarrow F(t) = \tilde{F} |\sin \omega t| \quad (1.28)$$

в соответствии с (1.13). В итоге формула Смирнова–Чибисова будет давать мгновенное значение скорости туннелирования в момент времени  $t$ . Ее усреднение по периоду колебаний, включающее интегрирование методом перевала, выполненное с учетом условия (1.20), приводит к следующему результату, полученному впервые в работе [19]:

$$W_{\nu lm}^{(\text{PPT})}(\tilde{F}) = \sqrt{\frac{3\tilde{F}}{\pi F_a}} W_{\nu lm}^{(\text{S-Ch})}(\tilde{F}). \quad (1.29)$$

В работе [18] впервые проведено успешное сравнение результатов использования (1.29) с экспериментальными данными [61]. По этой причине в литературе изложенную теорию принято называть теорией Переломова–Попова–Терентьева (ППТ) либо Аммосова–Делоне–Крайнова (АДК).

То обстоятельство, что конечное состояние электрона в поле атомного остатка и лазерного излучения неизвестно, вынудило автора [52] не учитывать кулоновское взаимодействие в конечном состоянии. Этот факт привел к утверждению, что теория Келдыша применима, строго говоря, только к электронам, связанным в короткодействующем потенциале, например, в грубом приближении — к отрицательным ионам. Принципиальное изменение этой точки зрения произошло лишь после работ [18, 19], которые показали возможность получения основного результата работы [52] путем применения формул теории туннельного эффекта в постоянном поле с последующей заменой постоянного поля переменным и усреднением по периоду поля. После этого стало возможным использовать теорию Смирнова–Чибисова, что и сформулировало окончательно теорию туннельной ионизации атомов в сильном световом поле, прекрасно описывающую огромное число экспериментальных данных. Данная теория требует использования экспериментального значения потенциала ионизации  $I_p$  и получаемого тем или иным способом структурного фактора  $C_{\nu l}$ .

Первое условие применимости адиабатического приближения для оптического электрона в атоме (1.19) совпадает с (1.22). Вторым условием является (1.20). Третье условие можно получить, если проанализировать обоснованность пренебрежения слагаемым  $i\partial\Psi_i/\partial t$  в уравнении (1.13).

Действительно, в соответствии с (1.19) все неадиабатические переходы из начального состояния  $\Psi_i$  подавлены. Поэтому оно может измениться только за счет туннелирования. Такое изменение дается амплитудой туннельного перехода:

$$|\partial\Psi_i/\partial t| \sim \left| d\sqrt{W_{\nu lm}^{(S-Ch)}(\tilde{F}|\sin\omega t|)}/dt \right| \sim \kappa^2\gamma|\Psi_i|.$$

Условие  $|\partial\Psi_i/\partial t| \ll |E_i\Psi_i|$  с учетом оценки  $|E_i| \sim \kappa^2$  приводит к требованию

$$\gamma \ll 1, \quad (1.30)$$

которое является более строгим по сравнению с (1.27).

Таким образом, теория ППТ (АДК) может рассматриваться как низкочастотный предел теории Келдыша в условиях применимости адиабатического приближения. В соответствии с анализом, сделанным в [40], теория ППТ (АДК) предполагает, что области взаимодействия оптического электрона с атомным остатком и с электромагнитным полем не перекрываются. Поэтому с одной стороны, данный метод, строго говоря, применим лишь для слабых полей (1.7). С другой стороны, для слабых полей параметр Келдыша  $\gamma$  перестает быть малым. По этим причинам область применимости модели ППТ (АДК) на практике часто расширяется в область сильных полей, нарушающих условие (1.7), что может соответствовать надбарьерному режиму ионизации.

Физический смысл условия (1.30) означает, что период лазерного поля существенно превышает характерное время, необходимое электрону для прохождения подбарьерного пути [52]. Для туннельного предела теории Келдыша в обзорах [55, 57, 58] приведены разложения по степеням малого параметра  $\gamma^2$ . Например, для линейно поляризованного излучения

$$W^{(K)}(\tilde{F}) \sim \exp\left[-\frac{2F_a}{3\tilde{F}}\left(1 - \frac{\gamma^2}{10}\right)\right].$$

Таким образом, неадиабатическая поправка к показателю экспоненты оказывается на порядок ниже  $\gamma^2$ . Поэтому на практике туннельный режим, как правило, осуществляется при менее строгом условии

$$\gamma \leq 1 \quad (1.31)$$

(см., например, [55, 62–64]). В частности, он практически всегда реализуется в ближнем ИК диапазоне, с длиной световой волны порядка 800 нм, типичном для современных мощных лазеров.



Как показывает практика, модель ППТ (АДК) применима не только для монохроматического излучения, но и для импульса, содержащего достаточно большое (более 5) число осцилляций. В ультракоротком импульсе могут проявляться фазовые эффекты, связанные со значением напряженности в максимуме огибающей [58]. Предельными случаями здесь являются амплитудное либо нулевое значения напряженности.

### 1.3.3. Теория МО-АДК

Теория ППТ (АДК) допускает простой перенос на электрон, движущийся в нецентральной потенциале. Именно такой подход развивался в первых работах по туннельному эффекту в молекулах [35,65]. Не является исключением и работа [36]. Как известно, скорость туннельной ионизации молекулы постоянным полем может быть найдена с помощью обобщения формулы Смирнова–Чибисова (1.10). В адиабатическом приближении эта формула после замены постоянного поля линейно поляризованным монохроматическим (1.28) и усреднения по периоду поля приводит к следующему результату:

$$W_{\nu m}^{(\text{MO-ADK})}(\tilde{\mathbf{F}}, \mathbf{R}_e) = \sqrt{\frac{3\tilde{F}}{\pi F_a}} W_{\nu m}^{(\text{dc},0)}(\tilde{\mathbf{F}}, \mathbf{R}_e), \quad (1.32)$$

где  $W_{\nu m}^{(\text{dc},0)}(\tilde{\mathbf{F}}, \mathbf{R}_e)$  определяется выражением (1.10),  $\tilde{\mathbf{F}} = \mathbf{e}_z \tilde{F}$ .

По аналогии с теорией ППТ (АДК) ее обобщение на молекулярные орбитали в настоящее время называется «теорией АДК для молекулярных орбиталей» — МО-АДК. Эта теория, подобно ППТ (АДК), требует использования таких параметров, как потенциала ионизации  $I_p$ , и структурных факторов  $C_{\nu m}$ ,  $C_l$  в (1.10). Теория МО-АДК получила развитие в работах [36,37], различающихся способом вычисления  $C_{\nu m}$ ,  $C_l$  методами квантовой химии. Ее применимость ограничена неполярными молекулами.

Подходы, развитые в теории Келдыша, могут быть в дальнейшем использованы для расчета динамики заселенностей атомных и молекулярных ансамблей,

чему посвящена глава 2 данной диссертации.

## 1.4. Влияние внутренних степеней свободы

Теория ППТ (АДК) предполагает, что единственный электрон движется в некотором потенциале с кулоновской асимптотикой. В дальнейшем данная теория была расширена за счет включения в нее ряда дополнительных эффектов и учета движения ядер в молекулах. Ниже дается краткое изложение теории туннельной ионизации, дополненной учетом влияния внутренних степеней свободы. Данный учет приводит к изменению волновых чисел  $\kappa$  и структурных факторов  $C_{\nu l}$ ,  $C_{\nu m}$  и  $C_l$  в формулах (1.29) и (1.32).

### 1.4.1. Влияние внутренней структуры орбиталей

Ниже перечислены основные эффекты, обусловленные внутренней структурой атомных и молекулярных орбиталей, которые учитываются в данной диссертации и могут повлиять на туннельную ионизацию.

**1. Туннелирование с возбуждением остова.** В результате туннелирования электрона остаточный ион может оказаться не только в основном, но и в возбужденном состоянии. По аналогии с неупругим рассеянием такой эффект можно назвать «неупругим» туннелированием. Для его теоретического описания удобна модель Карлсона–Зона [66, 67], суть которой состоит в замене

$$I_p \rightarrow I_p + \Delta_j, \quad (1.33)$$

где  $\Delta_j$  — энергия возбуждения остаточного иона. Замена (1.33) приводит к уточнению значения волнового числа  $\kappa = \sqrt{2I_p}$ .

**2. Перекрывание конфигураций атомного остова и остаточного иона** учитывается с помощью орбитали Дайсона:

$$\Psi^{(\text{Dyson})}(\mathbf{r}) = \int \Psi_f^*(\{\mathbf{r}'\}) \Psi_i(\mathbf{r}, \{\mathbf{r}'\}) \{d^3r'\}, \quad (1.34)$$

где  $\Psi_i$  — волновая функция исходного атома (или иона),  $\Psi_f$  — волновая функция остаточного иона,  $\mathbf{r}$  — координата активного электрона,  $\{\mathbf{r}'\}$  — координаты остальных электронов. Формула (1.34) подразумевает также суммирование по спиновым переменным. В одноэлектронном приближении орбиталь Дайсона может быть найдена в замкнутой аналитической форме:

$$\Psi^{(\text{Dyson})}(\mathbf{r}) = I_{fi}^{(e)} \Psi_{\nu lm}(\mathbf{r}). \quad (1.35)$$

Здесь  $\Psi_{\nu lm}$  — одноэлектронная волновая функция активного электрона с асимптотической формой (1.1). Величина  $I_{fi}^{(e)}$  есть интеграл перекрытия между состояниями остова исходного атома и остаточного иона. Использование орбитали Дайсона позволяет корректно выделить активный электрон. Таким образом, в формуле (1.29) структурный фактор  $C_{\nu l}$  приобретает дополнительный множитель  $I_{fi}^{(e)}$ .

Одноэлектронные радиальные интегралы перекрытия мало отличаются от единицы. Так, для атома He и его иона  $\text{He}^+$  радиальный интеграл перекрытия равен 0.989, для атома Ne и иона  $\text{Ne}^+$  этот интеграл существенно выше: 0.997. С ростом числа электронов радиальный интеграл перекрытия в орбитали Дайсона практически не отличается от единицы. Поэтому обычно он и полагается равным единице (приближение «замороженного» остова). В приближении «замороженного» остова величина  $I_{fi}^{(e)}$  определяется угловыми и спиновыми квантовыми числами и выражается через коэффициенты векторного сложения и генеалогические коэффициенты. Для  $p$ -оболочки значения  $I_{fi}^{(e)}$  в приближении замороженного остова получены, например, в [68].

Влияние интеграла перекрытия между состояниями остова исходного атома и остаточного иона исследовано также с помощью орбитали Дайсона в работе [69].

**3. Быстрая релаксация остова по магнитным квантовым числам**, или  $m$ -релаксация, предотвращает обеднение состояний с  $m = 0$  в результате последовательного туннелирования, предсказанное в работе [70]. Этот

эффект подтвержден экспериментально [71]. Быстрая релаксация, наблюдавшаяся в [71], может быть обусловлена электростатическим взаимодействием электронов из рассматриваемой оболочки, приводящим к формированию общего орбитального момента оболочки  $L$  (в схеме  $LS$ -связи). Время формирования схемы связи существенно меньше типичной длительности мощного лазерного импульса ( $\gtrsim 40$  фс). Предположение о быстрой  $m$ -релаксации фактически содержится в формуле (1.35), поскольку наличие в ней интегралов перекрытия предполагает формирование электронных термов за времена, значительно более короткие, чем время туннелирования.

Учет перечисленных эффектов, обусловленных внутренней структурой ос-това, делает процесс ионизации атомов сильным лазерным полем многоканальным, а процесс многократной ионизации ветвящимся и каскадным.

Для теоретического описания каскадного процесса образования многозарядных ионов под воздействием интенсивного ( $\gtrsim 10^{14}$  Вт/см<sup>2</sup>) лазерного импульса удобен стандартный метод решения балансных (классических кинетических) уравнений [62, 72] для заселенностей состояний атомов и ионов. Результатом являются заселенности различных атомных и ионных термов как функции времени. Скорости ионизации (1.29), (1.32), учитывающие эффекты структуры, являются кинетическими коэффициентами. Непосредственное их использование (вне балансных уравнений) не позволяет учитывать уменьшение концентрации исходных нейтральных атомов или молекул в процессе ионизации.

Среди перечисленных эффектов наиболее важным, по-видимому, является неупругий туннельный эффект. Как можно видеть из (1.33), его учет сводится к увеличению потенциала ионизации, т. е. в итоге к уменьшению скорости ионизации в данном канале. Если возбуждение сопровождается ростом главного квантового числа, то  $\Delta_j \sim I_p$ , и влияние данного эффекта пренебрежимо мало. Однако если возбуждение не сопровождается изменением главного квантового числа, например, при возбуждении мультиплета либо изменения терма валентной оболочки, то  $\Delta_j \ll I_p$  (см., например, [73]), и этот канал будет

конкурировать с упругим. Как показано в работах [68, 74], учет неупругих каналов может изменить выход многозарядных (с кратностью 2 и выше) ионов инертных атомов до 2 порядков при интенсивности излучения  $\sim 10^{14}$  Вт/см<sup>2</sup> по сравнению с результатами стандартной расчетной схемы АДК, учитывающей последовательные каскадные одноэлектронные переходы между основными состояниями ионов. Результаты, полученные в [74], находятся в хорошем согласии с экспериментом [62]. Теоретические результаты из [74] впоследствии получили подтверждение в эксперименте [75], поставленном специально для проверки данной теории туннельного эффекта, учитывающей внутренние степени свободы. Учет неупругих каналов необходим и при исследовании однократной ионизации инертных атомов, если фиксируются термы остаточных ионов [76].

#### 1.4.2. Специфика туннельной ионизации молекул

Влияние колебательного движения ядер на туннельную ионизацию молекул учитывалось в ряде моделей с бесструктурным электронным остовом. В работе [77] впервые исследован туннельный фотоотрыв в модельной молекуле. Модельный потенциал выбирался короткодействующим с двумя центрами. Колебательные степени свободы учитывались посредством факторов Франка–Кондона (см. ниже). В работах [36, 37], развивающих теорию МО-АДК, колебательное движение рассматривалось квазиклассически. В работе [78] скорость туннелирования в постоянном поле рассматривалась как функция межъядерного расстояния  $R$  в двухатомной молекуле. Окончательный результат получался ее усреднением в заданном колебательном состоянии.

Теория туннельной ионизации атомов лазерным излучением с учетом внутренних степеней свободы была обобщена в работах [79, 80] на двухатомные молекулы корректным рассмотрением колебательного движения. Это достигалось тремя приемами.

Во-первых, полные волновые функции нейтральной (двухатомной) моле-

кулы и ее иона были взяты в приближении Борна–Оппенгеймера:

$$\Psi_{\mu, v_{\mu}}(\mathbf{R}, \{\mathbf{r}\}) = \chi_{\mu, v_{\mu}}(\mathbf{R}) \Phi_{\mu}(\mathbf{R}, \{\mathbf{r}\}),$$

где  $\{\mathbf{r}\}$  — набор электронных координат,  $\Phi_{\mu}$  — многоэлектронная волновая функция при фиксированном межъядерном расстоянии, функция  $\chi_{\mu, v_{\mu}}$  описывает колебательное стационарное состояние с квантовым числом  $v_{\mu} = 0, 1, \dots$ , вектор  $\mathbf{R}$  задает ориентацию молекулы. Индекс  $\mu$  нумерует электронное состояние молекулы.

Приближение Борна–Оппенгеймера обычно используется для исследования взаимодействия молекул с электромагнитным излучением. Однако его использование недопустимо при наличии диссоциативных процессов и кулоновского взрыва [81–85]. В диссертации эти эффекты не рассматриваются. Применимость адиабатического приближения к туннельной ионизации молекул с учетом движения ядер исследована в работах [86, 87] в рамках модельной одномерной молекулой с двумя ядрами и одним электроном. В частности, в соответствии с выводами [86], асимптотический вид волновой функции (1.9) нарушается вследствие эффектов запаздывания на расстояниях 15–20 а.е., если масса электрона составляет более 0.002 массы ядра. Таким образом, в обычных молекулах, где масса электрона  $\lesssim 5 \times 10^{-4}$  массы ядра, приближение Борна–Оппенгеймера не нарушается. Другой тип нарушения отмечен в работе [87] для случая туннельной ионизации слабым постоянным полем ( $F \lesssim 0.05 F_a$ ).

В традиционных моделях ППТ (АДК) и МО-АДК остов атома или иона предполагается «замороженным», что означает неизменность его состояния после удаления фотоэлектрона. Однако волновые функции остовных электронов в нейтральной молекуле и ее ионе, вообще говоря, различаются. Чтобы учесть это различие, необходимо использовать орбиталь Дайсона, представляющую собой интеграл перекрытия между электронными конфигурациями остова в нейтральной молекуле в начальном состоянии ( $\mu = i$ ) и ее ионе в конечном состоянии ( $\mu = f$ ). В соответствии с (1.34), в одноэлектронном приближении

орбиталь Дайсона принимает вид:

$$\Psi_{v_f v_i}^{(\text{Dyson})}(\mathbf{r}) = \int_0^\infty \chi_{f,v_f}^*(R) \chi_{i,v_i}(R) dR \int \Phi_f^*(R, \{\mathbf{r}'\}) \Phi_i(R; \mathbf{r}, \{\mathbf{r}'\}) \{d^3 r'\}, \quad (1.36)$$

где  $\mathbf{r}$  — координата активного валентного электрона,  $\{\mathbf{r}'\}$  — набор координат остовных электронов. Важность использования орбитали Дайсона в изучении ионизации молекул отмечалась в работах [69, 88–91].

В сильном лазерном поле происходит бесстолкновительная ориентация молекулярных осей в направлении электрического вектора световой волны [92–96]. В работе [97] выполнено прямое наблюдение влияния ориентации молекулы на ее ионизацию. В настоящей работе не учитывается бесстолкновительная ориентация, поскольку предполагается, что ионизирующий лазерный импульс достаточно короткий. Для более длительных импульсов учет ориентации не представляет трудности. По этой причине в формуле (1.36) вместо  $\mathbf{R}$  использовано обозначение  $R$ .

Формулу (1.36) можно упростить, учитывая малость амплитуды классических колебаний молекулы по сравнению с равновесными межъядерными расстояниями  $R_{ei}$ ,  $R_{ef}$  и приближение Хартри–Фока:

$$\Psi_{v_f v_i}^{(\text{Dyson})}(\mathbf{r}) \approx I_{fi}^{(v)} I_{fi}^{(e)} \Psi_{\nu m}(R_{ei}, \mathbf{r}). \quad (1.37)$$

Здесь  $\Psi_{\nu m}(R_{ei}, \mathbf{r})$  соответствует одночастичному состоянию активного электрона (высшей занятой орбитали) с проекцией момента  $m$  на ось молекулы;  $I_{fi}^{(e)}$  — интеграл перекрытия между электронными состояниями остова нейтральной молекулы и ее иона. Он может быть вычислен аналитически через параметры, даваемые программой GAUSSIAN (см. приложение А), и зависит от значений  $R_{ei}$ ,  $R_{ef}$ .

$$I_{fi}^{(v)} = \int_0^\infty \chi_{f,v_f}^*(R) \chi_{i,v_i}(R) dR$$

есть интеграл перекрытия между колебательными состояниями. Квадрат его модуля называется фактором Франка–Кондона. Интеграл  $I_{fi}^{(v)}$  можно вычис-

литель, если задать эмпирический потенциал межъядерного взаимодействия, например, потенциал Морзе. Его параметры определяются равновесными межъядерными расстояниями  $R_{ei}$ ,  $R_{ef}$ , частотами колебаний относительно этих положений  $\omega_{ei}$ ,  $\omega_{ef}$ , а также степенями ангармоничности колебаний  $x_{ei}$ ,  $x_{ef}$ , известными из справочной литературы [98] либо рассчитанными методом гауссовых орбиталей. Энергетический спектр таких колебаний описывается выражением:

$$E_v = \omega_e \left( v + \frac{1}{2} \right) - x_e \omega_e \left( v + \frac{1}{2} \right)^2, \quad v = 0, 1, \dots \quad (1.38)$$

Во-вторых, в случае полярных молекул получение структурных факторов  $C_{\nu m}$ ,  $C_l$  в асимптотическом виде функции  $\Psi_{\nu m}$  становится затруднительным, поскольку в потенциальной энергии активного электрона возникает дальнедействующая компонента  $\sim \mathbf{p}_e \mathbf{r} / r^3$ , где  $\mathbf{p}_e$  — постоянный дипольный момент остова в системе центра заряда ядер. Проблема решается в работе [80] выбором начала координат в системе центра заряда ядер и использованием дипольно-сферических функций (подробности см. ниже в разделе 3.3). Данный метод позволяет точно учесть влияние постоянного дипольного момента остова полярной молекулы на величины структурных факторов.

В-третьих, учет движения ядер представляется весьма важным, и не только в смысле возникновения факторов Франка–Кондона. После удаления электрона из молекулы ее ион может оказаться как в основном, так и в возбужденном колебательном состоянии (см. рисунок 1.1). Так как для образования иона в возбужденном колебательном состоянии требуются большие затраты энергии, ясно, что вероятность образования возбужденных колебательных состояний меньше вероятности образования основного состояния. Соответствующие расчеты были сделаны в [67]. По аналогии с эффектом Рамана такое уменьшение скорости туннелирования может быть названо стоковым подавлением. Однако, если нейтральная молекула первоначально находится в возбужденном колебательном состоянии, то после туннелирования электрона молекулярный ион может оказаться в основном колебательном состоянии. В этом случае из



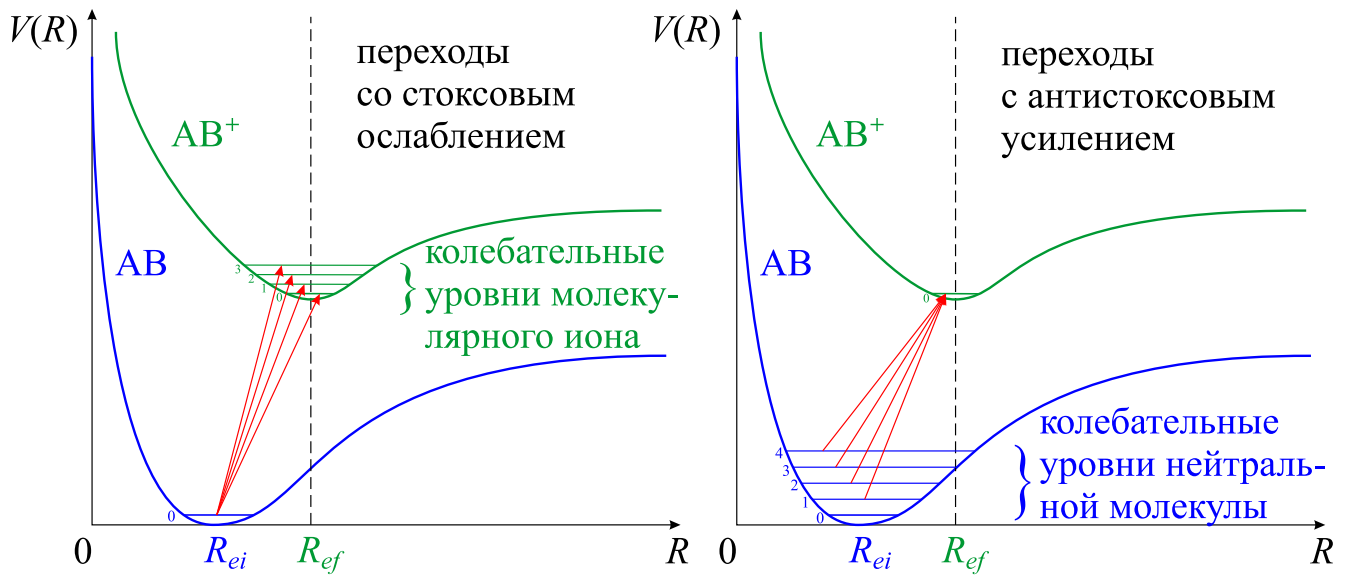


Рис. 1.1. Стоксово ослабление и антистоксово усиление туннельных переходов в молекуле АВ. Здесь  $R$  — межъядерное расстояние,  $V(R)$  — потенциальная энергия ядро-ядерного взаимодействия в молекуле,  $R_{ei}$  и  $R_{ef}$  — межъядерные расстояния в нейтральной молекуле и ее положительном ионе соответственно.

энергетических соображений ясно, что скорость туннелирования будет выше, чем при туннелировании из основного колебательного состояния. Такое увеличение вероятности туннельного эффекта в единицу времени может быть названо антистоксовым усилением.

В работах [79, 80] была развита теория антистоксова усиления туннельной ионизации в молекуле. Эта теория основана на предыдущем опыте исследования влияния внутренних степеней свободы на туннельную ионизацию атомов [68, 74, 99–101]. По аналогии с учетом возбуждения атомного остова (1.33) влияние молекулярных колебаний на туннельную ионизацию может быть учтено, если в (1.10) сделать замену:

$$I_p \rightarrow I_p - E_{v_i}^{(i)} + E_0^{(i)} + E_{v_f}^{(f)} - E_0^{(f)}, \quad (1.39)$$

где колебательная энергия  $E_v$  определяется из (1.38). Слагаемое  $E_{v_i}^{(i)}$  определяет антистоксово усиление ионизации,  $E_{v_f}^{(f)}$  — стоксово ослабление (см. рисунок 1.1).

Легко показать, что замена (1.39) приведет к уточнению волнового числа  $\kappa$ .

Важность учета движения ядер продемонстрирована на примере неполяр-

ных молекул  $\text{H}_2$  [79] и полярных молекул галогеноводородов  $\text{HF}$ ,  $\text{HCl}$  [80] с различным изотопным составом:  $\text{H}$ ,  $\text{D}$ ,  $^{18}\text{F}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{35}\text{Cl}$ ,  $^{37}\text{Cl}$ . Было показано, в частности, что колебательное возбуждение нейтральных молекул может заметно увеличить скорость туннельной ионизации. Это антистоксово усиление ионизации может быть использовано для лазерного разделения изотопов в дополнение к существующим методам [102–104]. Полученные в [79, 80] результаты демонстрируют возможность получения ионов с заданным изотопным составом посредством селективной предварительной накачки колебательных состояний молекул. Таким образом, в отличие от квазиклассического метода [36], точный квантовый учет колебаний позволяет предсказывать антистоксово усиление туннельной ионизации.

Следует упомянуть также учет влияния молекулярных колебаний на туннельную ионизацию в постоянном поле, проведенный в цитированной ранее работе [87]. Авторами рассматривалась модельная одномерная молекула с одним электроном. Исследовались различные модельные межъядерные потенциалы, не совпадающие с потенциалом Морзе. Авторы [87] отмечают хорошее согласие результатов использования теории туннельной ионизации с результатами численных расчетов методом  $R$ -матрицы.

## Глава 2

## Влияние наведенного дипольного момента и перерассеяния фотоэлектрона

Одним из современных методов теоретического исследования взаимодействия атомов и молекул с интенсивным лазерным излучением является расчет *ab initio*, представляющий собой прямое численное интегрирование зависящих от времени уравнений Шредингера или фон Неймана. Такие работы можно рассматривать как численные эксперименты. В качестве примера здесь можно привести работу [105] по численному расчету заселенностей дублетных уровней однократных ионов благородных газов, образованных под воздействием ультракороткого лазерного импульса.

Основным недостатком таких работ является численный характер их результатов, не позволяющий проанализировать вклад тех или иных эффектов или механизмов.

Целью данной главы является модификация теории Келдыша для случая произвольного лазерного импульса (раздел 1) и учета возбуждения образованного иона (раздел 2), а также сопоставление даваемых ею результатов с полученными в работе [105] численным интегрированием зависящего от времени уравнения для матрицы плотности (уравнения фон Неймана).

В главе, как следует из ее названия, рассматривается также и влияние наведенного дипольного момента на туннельную ионизацию. Его необходимо учитывать и для атомов, и для молекул (в отличие от постоянного, который существенен лишь для полярных молекул). Влияние наведенного дипольного момента может как свестись к малой поправке, так и изменить вероятность ионизации значительно — в зависимости от величины дипольной поляризуемости. Наведенный дипольный момент рассматривается в разделах 3–5.

Кроме влияния наведенного дипольного момента, в данной главе исследу-

ется возбуждение дублетного состояния в результате перерасеяния электрона на родительском ионе (в разделе 6). В рамках выбранной модели учет перерасеяния сводится лишь к малой поправке, существенно усложняя общий расчет.

Практически единственным относительно простым и при этом значимым изменением является учет наведенного дипольного момента.

Результаты, полученные в разделах 1–5, опубликованы в работе [11]; результаты раздела 6 — в работе [12].

## 2.1. Модифицированная теория Келдыша для коротких импульсов

В данном разделе излагается подход, модифицирующий теорию Келдыша для короткого импульса с небольшим числом осцилляций.

Суть данного подхода, развитого в работе [76], сводится к тому, что рассматривается задача туннельной ионизации атома лазерным излучением в адиабатическом приближении. За основу берется формула Смирнова–Чибисова (1.5), полученная в [26] для вычисления скорости туннельной ионизации атома в постоянном однородном электрическом поле в приближении единственного активного электрона, затем вводится параметрическая зависимость напряженности поля от времени и получается скорость туннельной ионизации как функция времени в адиабатическом приближении.

Безразмерная константа  $C_{\nu l}$  в формуле Смирнова–Чибисова определяется асимптотическим поведением волновой функции валентного электрона при отсутствии внешнего поля (1.1). В работах [11, 76] и в данной диссертации безразмерные коэффициенты  $C_{\nu l}$  пересчитываются из размерных коэффициентов  $A$ , полученных методом Хартри–Фока и приведенных в справочнике [24]. Коэффициенты  $C_{\nu l}$  и  $A$  связаны соотношением  $C_{\nu l} = A/\kappa^{\nu+1/2}$ , где  $\kappa$  определяется выражением (1.2). Численные значения  $C_{\nu l}$  для атомов неона и ксенона приведены в таблице 2.1.

Таблица 2.1. Значения атомных параметров для неона и ксенона;  $C_{\nu 1}$  для раздела 2.1,  $I_{\text{exp}}$  и  $\Delta_{3/2,1/2}$  для раздела 2.2,  $\alpha_{a00}$  и  $\gamma_{a00}$  для раздела 2.4.

Атом	$C_{\nu 1}$ [24]	$I_{\text{exp}}$ , а. е. [73]	$\Delta_{3/2,1/2}$ , а. е. [73]	$\alpha_{a00}$ , а. е. [24]	$\gamma_{a00}$ , а. е. [106]
Ne	1.3	0.79248	0.00356	2.68	119
Xe	2.6	0.44576	0.04801	27.08	6888

В соответствии с идеей адиабатического приближения, скорость туннелирования в лазерном поле получается из (1.5) заменой (1.28). Такая зависимость от времени соответствует линейно поляризованному монохроматическому излучению (в длинноволновом приближении, справедливом в оптическом диапазоне частот) или, если положить  $F \equiv 0$  при  $t \notin [t_1, t_2]$ , модельному импульсу  $F_{\text{pulse}}(t)$  с прямоугольной огибающей, действующему в промежутке времени  $[t_1, t_2]$ :

$$F_{\text{pulse}}(t) = \tilde{F} |\sin \omega t|, \quad (2.1)$$

где  $\tilde{F}$  — амплитуда напряженности поля. В результате замены (2.1) формула Смирнова–Чибисова (1.5) приводится к виду:

$$W_{\nu l m}(t) = \frac{Z^2}{\nu^2} C_{\nu l}^2 \frac{(2l+1)(l+|m|)!}{2^{|m|+1}|m|!(l-|m|)!} \left( \frac{2F_a}{|F_{\text{pulse}}(t)|} \right)^{2\nu-|m|-1} \exp\left( -\frac{2F_a}{3|F_{\text{pulse}}(t)|} \right). \quad (2.2)$$

Если усреднить выражение (2.2) по периоду, то получится формула ППТ (АДК) (1.29). Без усреднения по периоду выражение (2.2) будет давать мгновенную скорость ионизации в зависимости от времени, полученную в рамках адиабатического приближения. Таким образом, (2.2) будет основной формулой модифицированной теории Келдыша для коротких импульсов.

Величина  $F_a$  в соответствии с (1.6) связана с потенциалом ионизации  $I_p$  соотношением

$$F_a = (2I_p)^{3/2}.$$

Потенциал ионизации многоэлектронного атома определяется разностью энергий основных состояний образованного иона и исходного атома:

$$I_p = E_{\text{ion}} - E_{\text{atom}}. \quad (2.3)$$

В отсутствие внешних полей он совпадает с экспериментальным значением:

$$I_p = I_{\text{exp}}.$$

Следует упомянуть еще об одном важном моменте. Как исходная теория Келдыша, так и ее варианты с кулоновскими поправками предполагают, что ионный остов «заморожен», т. е. что волновая функция остова до ионизации совпадает с волновой функцией иона после ионизации. В действительности это не вполне верно. Изменение волновой функции остова можно учесть в рамках концепции орбитали Дайсона (1.34), и такой учет сводится к умножению формулы (2.2) на квадрат модуля интеграла перекрытия волновых функций остова до и после ионизации. В сферических координатах интеграл перекрытия разделяется на радиальный интеграл и интеграл по угловым координатам. Последний можно вычислить аналитически, и он выражается через коэффициенты Клебша–Гордана [68, 69]:

$$I_{JMm}^{(e)} = C_{1-m \ 1 \ m}^{00} C_{1/2 \ M+m \ 1/2 \ -(M+m)}^{00} C_{1-m \ 1/2 \ M+m}^{JM} \quad (2.4)$$

Здесь  $J$  и  $M$  — полный угловой момент атома (иона) и его проекция. Выражение (2.4) справедливо для ионизации электрона из полностью заполненной оболочки  $p^6$ .

Радиальный интеграл перекрытия рассчитывается численно методом Хартри–Фока. Его значения близки к единице. Квадрат этого интеграла равен 0.968 для неона и 0.9745 для ксенона.

## 2.2. Неупругий туннельный эффект

Если рассматривать однократную ионизацию атомов благородных газов (кроме гелия), то образующийся ион будет иметь конфигурацию внешней электронной оболочки  $p^5$ , и может быть в основном состоянии  $^2P_{3/2}$  либо в возбужденном состоянии  $^2P_{1/2}$  (с учетом тонкой структуры уровней иона). Разность

между их энергиями (величина тонкого расщепления) будет обозначена как  $\Delta_{3/2,1/2}$ , потенциал ионизации атома из основного состояния — как  $I_{\text{exp}}$ . При образовании иона в возбужденном состоянии необходимо также затратить дополнительную энергию на его возбуждение, поэтому в данном случае потенциал ионизации атома будет равен  $I_{\text{exp}} + \Delta_{3/2,1/2}$ . По аналогии с неупругим рассеянием электрона на атоме такую ионизацию можно назвать неупругой туннельной ионизацией. В соответствии с моделью Карлсона–Зона [66, 67] для неупругого туннелирования из оболочки  $p^6$  вводятся два эффективных главных квантовых числа — для основного и возбужденного состояния соответственно:

$$\nu_{\text{gnd}} = Z[2I_{\text{exp}}]^{-1/2}, \quad \nu_{\text{exc}} = Z[2(I_{\text{exp}} + \Delta_{3/2,1/2})]^{-1/2} \quad (2.5)$$

Вторая формула получена в соответствии с заменой:

$$I_{\text{exp}} \rightarrow I_{\text{exp}} + \Delta_{3/2,1/2}$$

(это частный случай формулы (1.33)). Соответствующее изменение претерпевают волновое число  $\kappa$  и константа  $F_a$ . Численные значения  $I_{\text{exp}}$  и  $\Delta_{3/2,1/2}$  приведены в таблице 2.1. Для однократной ионизации нейтрального атома необходимо взять  $Z = 1$ .

Теперь, используя (2.2), (2.4) и (2.5), можно получить мгновенные значения вероятности ионизации в единицу времени с образованием ионов в состояниях с определенными значениями  $J$  и  $M$ :

$$\begin{aligned} W_{3/2, \pm 1/2}(t) &= \frac{2}{9} W_{\nu_{\text{gnd}}10}(t) + \frac{1}{9} W_{\nu_{\text{gnd}}11}(t), \\ W_{1/2, \pm 1/2}(t) &= \frac{1}{9} W_{\nu_{\text{exc}}10}(t) + \frac{2}{9} W_{\nu_{\text{exc}}11}(t), \\ W_{3/2, \pm 3/2}(t) &= \frac{1}{3} W_{\nu_{\text{gnd}}11}(t). \end{aligned} \quad (2.6)$$

Здесь, например,  $W_{3/2, \pm 1/2}(t)$  означает сумму вероятностей образования в единицу времени ионов в состоянии  $J = 3/2$ ,  $M = 1/2$  и  $J = 3/2$ ,  $M = -1/2$ .

На основании (2.6) можно получить систему классических балансных уравнений с начальными условиями (которые определяются отсутствием ионов до

начала воздействия лазерного импульса):

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d}{dt} P_{6,0,0}(t) = -[W_{3/2,\pm 1/2}(t) + W_{1/2,\pm 1/2}(t) + W_{3/2,\pm 3/2}(t)]P_{6,0,0}(t), \\ \frac{d}{dt} P_{5,3/2,\pm 1/2}(t) = W_{3/2,\pm 1/2}(t)P_{6,0,0}(t), \\ \frac{d}{dt} P_{5,1/2,\pm 1/2}(t) = W_{1/2,\pm 1/2}(t)P_{6,0,0}(t), \\ \frac{d}{dt} P_{5,3/2,\pm 3/2}(t) = W_{3/2,\pm 3/2}(t)P_{6,0,0}(t), \\ P_{6,0,0}(-\infty) = 1, \\ P_{5,3/2,\pm 1/2}(-\infty) = P_{5,1/2,\pm 1/2}(-\infty) = P_{5,3/2,\pm 3/2}(-\infty) = 0. \end{array} \right. \quad (2.7)$$

Здесь  $P_{k,J,M}$  — относительная заселенность состояния  $p^k JM$  ( $P = 1$  соответствует 100 %).  $k = 6$  соответствует нейтральному атому,  $k = 5$  — иону. Заселенности ионных состояний, полученные путем решения системы уравнений (2.7), имеют вид:

$$P_f(t) = \int_{-\infty}^t dt' W_f(t') \exp \left[ - \sum_{f'} \int_{-\infty}^{t'} W_{f'}(t'') dt'' \right]. \quad (2.8)$$

Индексы  $f$  и  $f'$  нумеруют три состояния:  $J = 3/2$ ,  $M = \pm 1/2$ ;  $J = 3/2$ ,  $M = \pm 3/2$  и  $J = 1/2$ ,  $M = \pm 1/2$ . Следует отметить, что использование балансных уравнений является классическим подходом к исследованию эволюции заселенностей.

Таким образом, в отличие от теории Келдыша и ее модификаций [18,19,52], излагаемая здесь теория туннельной ионизации учитывает эффекты атомной структуры, обусловленные асимптотической константой, найденной методом Хартри–Фока, перекрытием электронных конфигураций атомного остова и образовавшегося иона, а также возбуждением тонкой структуры иона.

В главе 1 анализ адиабатического приближения ограничивался случаем невырожденных состояний дискретного спектра. Однако кратность вырождения атомного состояния по проекциям орбитального квантового числа  $M_L$  и спина  $M_S$  равна  $(2L + 1)(2S + 1)$  (в  $LS$ -схеме связи).

В настоящей главе рассматривается ионизация неона и ксенона из основ-



ного состояния. Эти атомы имеют полностью заполненные оболочки, поэтому  $S = L = 0$ , а значит, их основные состояния невырождены. Состояния образованных ионов, однако, будут вырождены. Строго говоря, для описания туннельной ионизации требуется переформулировка теории, как, например, в работе [107]. Существенно, однако, что в адиабатическом приближении нулевого порядка переходы между этими состояниями будут запрещены. Следовательно, уравнения (2.7) будут верны, как и условия их применимости, которые обсуждаются ниже в разделе 2.5.

### 2.3. Наведенный дипольный момент в атомах

Как было сказано в главе 1, в адиабатическом приближении стационарное уравнение Шредингера приобретает параметрическую зависимость от времени. В частности, для электронов в атоме, помещенном во внешнее электрическое поле  $\mathbf{F}(t)$ , это уравнение в дипольном приближении принимает вид:

$$\sum_i \left[ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \mathbf{F}(t) \mathbf{r}_i \right] \Psi = E(t) \Psi. \quad (2.9)$$

Здесь суммирование по  $i$  и  $j$  распространяется по всем электронам.

Если поле  $F(t)$  достаточно слабое, то его можно рассматривать как возмущение и для вычисления  $E(t)$  в уравнении (2.9) ограничиться малой поправкой к невозмущенной энергии  $E^{(0)}$ . Эффект Штарка состоит в смещении уровней энергии квантовой системы во внешнем электрическом поле. При этом следует различать статический эффект Штарка (в постоянном поле) и динамический эффект Штарка (в поле монохроматической световой волны).

Для упрощения вычислений вначале удобно рассмотреть статический эффект Штарка в поле  $\mathbf{F}$ . Оператор взаимодействия постоянного электрического поля  $\mathbf{F}$  с атомом или молекулой имеет вид:

$$\hat{V} = -\mathbf{F} \hat{\mathbf{d}} = \mathbf{F} \sum_i \mathbf{r}_i, \quad (2.10)$$

где  $\hat{\mathbf{d}}$  — оператор электрического дипольного момента. При вычислении  $\hat{\mathbf{d}}$  не учитывается вклад ядра (ядер), поскольку предполагается, что начало системы координат помещено в «точечное» ядро в случае атома и в центр заряда ядер в случае молекулы.

Теория эффекта Штарка для атомов изложена в [108, 109] с использованием стандартной теории возмущений. Системы с центром инверсии (атомы и простейшие симметричные молекулы  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$  и т. д.) обладают определенной четностью. Поэтому в них отсутствует постоянный дипольный момент, а диагональные матричные элементы  $\hat{\mathbf{d}}$  равны нулю. Следовательно, в первом приближении взаимодействие (2.10) не приводит к сдвигу энергетического уровня. В таких системах эффект Штарка будет определяться взаимодействием электрического поля с наведенным дипольным моментом, созданным исключительно деформацией электронных оболочек, что для изолированного уровня может быть учтено лишь во втором порядке теории возмущений. В частности, для основного состояния

$$E_{aJM}^{(2,\text{dc})} = -\frac{1}{2}\alpha_{aJM}F^2, \quad (2.11)$$

где

$$\alpha_{aJM} = 2 \sum_{a'J'}' \frac{|\langle a'J'M | z | aJM \rangle|^2}{E_{a'J'} - E_{aJ}} \quad (2.12)$$

статическая дипольная поляризуемость,  $J$  и  $M$  — соответственно полный момент атома и его проекция на ось  $z$ ,  $a$  — остальные квантовые числа, ось  $z$  направлена вдоль вектора  $\mathbf{F}$ . Наведенный таким образом электрический дипольный момента будет равен  $\mathbf{p}_{\text{ind}} = \alpha\mathbf{F}$ .

Следующая поправка теории возмущений в постоянном поле будет иметь четвертый порядок:

$$E_{aJM}^{(4,\text{dc})} = -\frac{1}{24}\gamma_{aJM}F^4, \quad (2.13)$$

где

$$\begin{aligned} \gamma_{aJM} = & 24 \sum'_{a'J'} \sum'_{a''J''} \sum'_{a'''J'''} \frac{\langle aJM | z | a'J'M \rangle \langle a'J'M | z | a''J''M \rangle}{\omega_{a'J' aJ} \omega_{a''J'' aJ} \omega_{a'''J''' aJ}} \times \\ & \times \langle a''J''M | z | a'''J'''M \rangle \langle a'''J'''M | z | aJM \rangle - \\ & - 12\alpha_{aJM} \sum'_{a'J'} \frac{|\langle a'J'M | z | aJM \rangle|^2}{\omega_{a'J' aJ}^2} \end{aligned} \quad (2.14)$$

— статическая гиперполяризуемость атома.

Формулы (2.12), (2.14) содержат также суммирование по всем электронам, которое не показано. В них также подразумевается, что кроме суммы по дискретным состояниям выполняется интегрирование по состояниям непрерывного спектра. Строго говоря, выражения (2.12), (2.14) верны только для атомов инертных газов, у которых все оболочки замкнуты ( $J = M = 0$ ).

Для переменного поля в дальнейшем будут использованы частоты из ближнего ИК диапазона. Они значительно ниже атомных резонансных частот, типичных для основных состояний. Действительно, при частоте излучения 800 нм энергия фотона составляет 1.55 эВ, тогда как энергия перехода в первое возбужденное состояние составляет 16.67 эВ для неона и 8.44 эВ для ксенона [73]. Таким образом, допустимо использовать статические значения поляризуемостей.

Согласно работе [110], нерезонансный эффект Штарка устанавливается в атомах за атомное время, т. е. за время порядка  $10^{-17}$  с. По этой причине для всех нерезонансных процессов в атомах, взаимодействующих с лазерным полем, включая ультракороткие импульсы, реализуется адиабатическое приближение. Неадиабатические процессы в резонансных условиях рассматривались в работе [111] и в цитированных там статьях.

В соответствии с идеей адиабатического приближения, в выражениях (2.11), (2.13) следует заменить постоянное поле переменным. Тогда величина  $E(t)$  примет вид:

$$E(t) = E^{(0)} - \frac{1}{2}\alpha_{a00}F(t)^2 - \frac{1}{24}\gamma_{a00}F(t)^4 - \dots \quad (2.15)$$

Выражение (2.15) содержит лишь вещественные поправки, не учитывая мни-

мую часть, ответственную за туннельную ионизацию. Выражение (2.15) (ограничиваясь квадратичным слагаемым) получено также в [108] с помощью зависящей от времени теории возмущений в адиабатическом пределе.

В качестве примера здесь можно рассмотреть возмущение в форме импульса (2.1) с амплитудой  $\tilde{F}$ , включающегося в момент времени  $t = 0$ , и имеющего длительность  $\tau = 2\pi N/\omega$  ( $N = 0, 1, \dots$ ), равную целому числу периодов лазерного поля. В этом случае фаза волновой функции в адиабатическом приближении (1.17) примет вид (см. также [108])

$$\varphi(t) = \int_0^t E(t') dt' = E^{(0)}t - \frac{1}{2}\alpha_{a00}f_2(t)\tilde{F}^2t - \frac{1}{24}\gamma_{a00}f_4(t)\tilde{F}^4t,$$

где

$$f_2(t) = \begin{cases} \frac{1}{2} \left[ 1 - \frac{\sin 2\omega t}{2\omega t} \right], & \text{если } t \leq \tau, \\ \frac{\tau}{2t}, & \text{если } t > \tau, \end{cases} \quad (2.16)$$

$$f_4(t) = \begin{cases} \frac{3}{8} \left[ 1 - \frac{\sin 2\omega t}{2\omega t} \left( 1 + \frac{2}{3} \sin^2 \omega t \right) \right], & \text{если } t \leq \tau, \\ \frac{3\tau}{8t}, & \text{если } t > \tau. \end{cases}$$

В пределе монохроматического излучения ( $\tau \rightarrow +\infty$ )  $f_2(\infty) = 1/2$ ,  $f_4(\infty) = 3/8$ , и фаза  $\varphi(t)$  становится линейно зависящей от времени:

$$\varphi(t) \rightarrow \left[ E^{(0)} - \frac{1}{4}\alpha_{a00}\tilde{F}^2 - \frac{1}{64}\gamma_{a00}\tilde{F}^4 \right] t. \quad (2.17)$$

Волновая функция с фазой (2.17) будет зависеть от времени так же, как в стационарном состоянии с энергией

$$E = E^{(0)} - \frac{1}{4}\alpha_{a00}\tilde{F}^2 - \frac{1}{64}\gamma_{a00}\tilde{F}^4.$$

Так формируется динамический штарковский сдвиг энергии, который представляет собой усредненный по периоду колебаний статический сдвиг ( $\langle \sin^2 \omega t \rangle = 1/2$ ,  $\langle \sin^4 \omega t \rangle = 3/8$ ). Функции  $f_2(t)$  и  $f_4(t)$  демонстрируют формирование динамического эффекта Штарка с течением времени. В соответствии с данными на рисунке 2.1 для  $N = 4$ , динамический штарковский сдвиг формируется

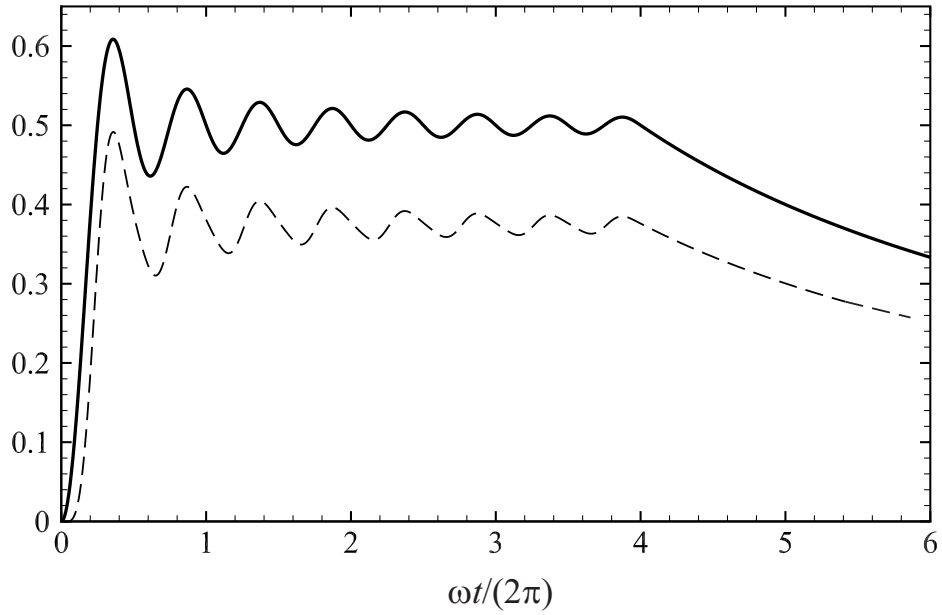


Рис. 2.1. Графики функций (2.16) для  $\tau = 8\pi/\omega$  ( $N = 4$ ). Сплошная линия — значения функции  $f_2(t)$ , штриховая линия — значения функции  $f_4(t)$ .

практически после четырех осцилляций, а затем исчезает по завершении импульса.

## 2.4. Учет влияния наведенного дипольного момента на туннельную ионизацию

Влияние наведенного дипольного момента на туннельную ионизацию атома коротким импульсом (2.1) можно учесть в рамках адиабатического приближения. Под воздействием импульса (2.1) величина  $E(t)$  (2.15) принимает вид:

$$E(t) \approx E^{(0)} - \frac{1}{2}\alpha_{a00}\tilde{F}^2 \sin^2 \omega t - \frac{1}{24}\gamma_{a00}\tilde{F}^4 \sin^4 \omega t. \quad (2.18)$$

Тогда величина (2.3) будет тоже зависеть от времени:

$$I_p(t) = E_{\text{ion}}(t) - E_{\text{atom}}(t). \quad (2.19)$$

В соответствии с (2.18) и (2.19) в формулах (2.5) необходимо сделать замену

$$I_{\text{exp}} \rightarrow I_{\text{exp}} + \frac{1}{2}\alpha_{a00}\tilde{F}^2 \sin^2 \omega t + \frac{1}{24}\gamma_{a00}\tilde{F}^4 \sin^4 \omega t, \quad (2.20)$$

где  $\tilde{F}$  — амплитуда напряженности в импульсе с прямоугольной огибающей (2.1). Зависящими от времени окажутся и величины  $\kappa(t)$ ,  $F_a(t)$  в формуле (2.2). Численные значения  $\alpha_{a00}$  и  $\gamma_{a00}$  приведены в таблице 2.1. Значения поляризуемостей более высоких порядков отсутствуют, поэтому ими пренебрегается. Это оправдано также тем, что при рассматриваемых значениях амплитудной напряженности поля  $\tilde{F}$  каждый член суммы (2.20) меньше предыдущего, т. е. ряд сходится, по крайней мере для выписанных членов. Кроме того, в выражении (2.20) учитывается наведенный дипольный момент атома и пренебрегается влиянием наведенного дипольного момента иона. Как можно видеть из (2.20), наведенный дипольный момент эффективно повышает потенциал ионизации, что приводит к замедлению туннелирования.

Вопрос о влиянии наведенного дипольного момента на вероятность туннельного эффекта является не вполне тривиальным. Во-первых, он предполагает учет влияния внешнего поля на волновую функцию атома в начальном состоянии, в то время как теория Келдыша использует невозмущенную волновую функцию начального состояния. Во-вторых, по мнению авторов [112], учет влияния вещественных поправок к энергии на величину ее мнимой части является превышением точности. Тем не менее, поскольку эти поправки затрагивают величину  $F_a$ , находящуюся в показателе экспоненты, то их учет может заметно повлиять на результат. Поэтому ответ на данный вопрос будет интересен.

Рассматриваемые ниже значения напряженности таковы, что ведущим в (2.20) будет квадратичное слагаемое. Поэтому влияние наведенного дипольного момента в атоме будет преимущественно квадратичным. Однако поправкой четвертого порядка по напряженности поля, определяемой гиперполяризуемостью, в ряде случаев не следует пренебрегать (см. ниже таблицу 2.2). Влияние наведенного дипольного момента (2.20) можно рассматривать как еще один эффект, обусловленный внутренними степенями свободы и изменяющий скорость туннельной ионизации атома лазерным излучением.

## 2.5. Результаты, полученные с учетом и без учета наведенного дипольного момента

Для расчета заселенностей различных зарядовых состояний ионов в данном разделе использовалась теория туннельной ионизации, имеющая в основе адиабатическое приближение. Однако у нее имеются три существенных отличия от теории ППТ (АДК): 1) скорость туннельной ионизации не усредняется по периоду; 2) учитывается возбуждение образованного иона; 3) учитывается влияние наведенного дипольного момента.

Расчеты проводились с использованием формул (2.2), (2.5), (2.6) и (2.8), как с учетом наведенного дипольного момента (в (2.5) осуществлялась замена по формуле (2.20)), так и без его учета (в (2.5) использовалось  $I_{\text{exp}}$  без замены (2.20)). Целью расчетов было сопоставление результатов использования теории туннельной ионизации атомов, учитывающей возбуждение остаточных ионов и модифицированной для коротких лазерных импульсов, с результатами численного интегрирования уравнения фон Неймана для матрицы плотности, проведенного в работе [105]. Поэтому условия задачи были взяты из [105].

Рассматривалась ионизация неона и ксенона. На атомы неона воздействовал линейно поляризованный модельный импульс с прямоугольной огибающей, состоящий из четырех периодов. Импульс включался в момент  $t = 0$ . Длина волны выбиралась равной 800 нм (соответственно период 2.67 фс, частота 0.057 а. е.). Для неона использовалось значение амплитудной напряженности электрического поля  $\tilde{F} = 0.245$  а. е. (интенсивность  $2.11 \times 10^{15}$  Вт/см<sup>2</sup>). Для ксенона бралась более низкая напряженность  $\tilde{F} = 0.09$  а. е. (интенсивность  $2.84 \times 10^{14}$  Вт/см<sup>2</sup>).

Интегрирование по времени в формуле (2.8) осуществлялось также численно. Однако расчеты *ab initio* в сложном атоме требуют дополнительного численного интегрирования по нескольким пространственным переменным, помимо времени. Таким образом, использование модифицированной теории Кел-

дыша, во-первых, существенно менее затратно, а во-вторых, вследствие аналитического вида  $W(t)$  позволяет достаточно просто исследовать вклад тех или иных эффектов, обусловленных внутренними степенями свободы атома, в том числе и влияние наведенного дипольного момента. В рассматриваемом случае интегрирование в (2.8) фактически начинается не с  $-\infty$ , а с момента  $t = 0$ , когда включается импульс с прямоугольной огибающей.

Для сравнения с [105] заселенности ионных состояний  $P_f(t)$  перенормировались таким образом, чтобы по окончании лазерного импульса их сумма равнялась единице. Результаты расчетов в сравнении с результатами из [105] показаны на рисунках 2.2 и 2.3. Из рисунков видно, что для неона без учета наведенного дипольного момента было отличное согласие выполненных расчетов с расчетами ab initio. Учет влияния наведенного дипольного момента несколько ухудшил согласие. Для ксенона, наоборот, учет влияния наведенного дипольно-

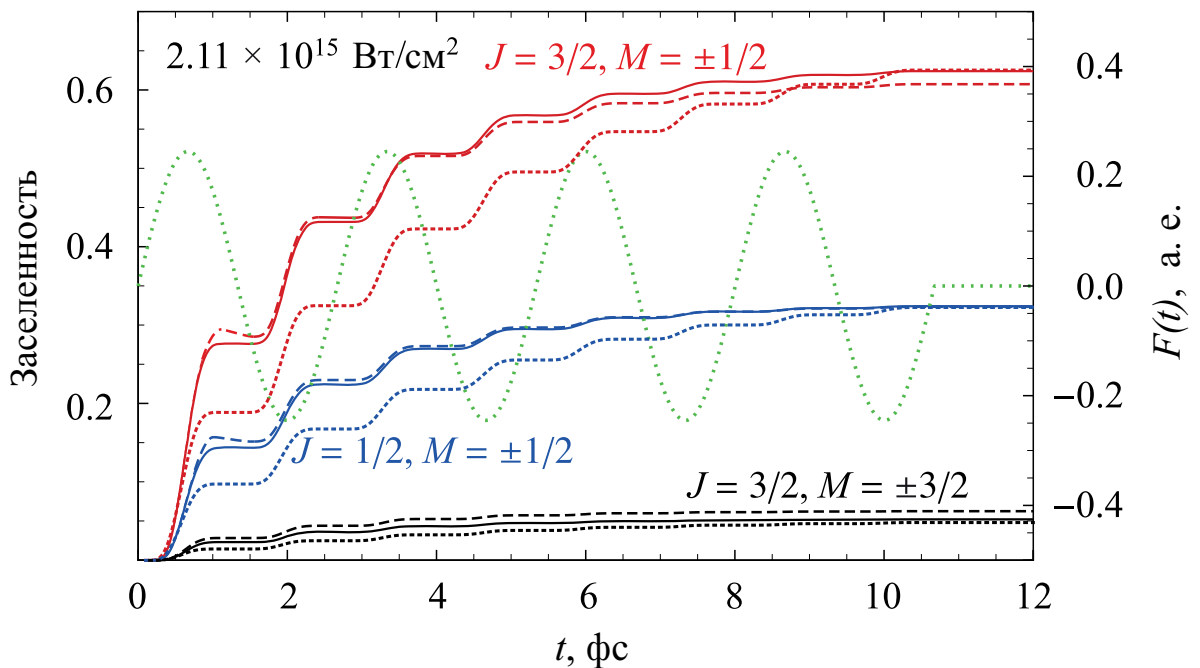


Рис. 2.2. Зависимость заселенностей состояний  $\text{Ne}^+$  от времени. Сплошные линии — расчет данной работы без учета наведенного дипольного момента, пунктирные линии — с учетом наведенного дипольного момента. Штриховые линии — расчет ab initio из [105] с использованием метода матрицы плотности. Пунктирная зеленая линия — напряженность электрического поля в рассматриваемом импульсе. Указана также интенсивность излучения.



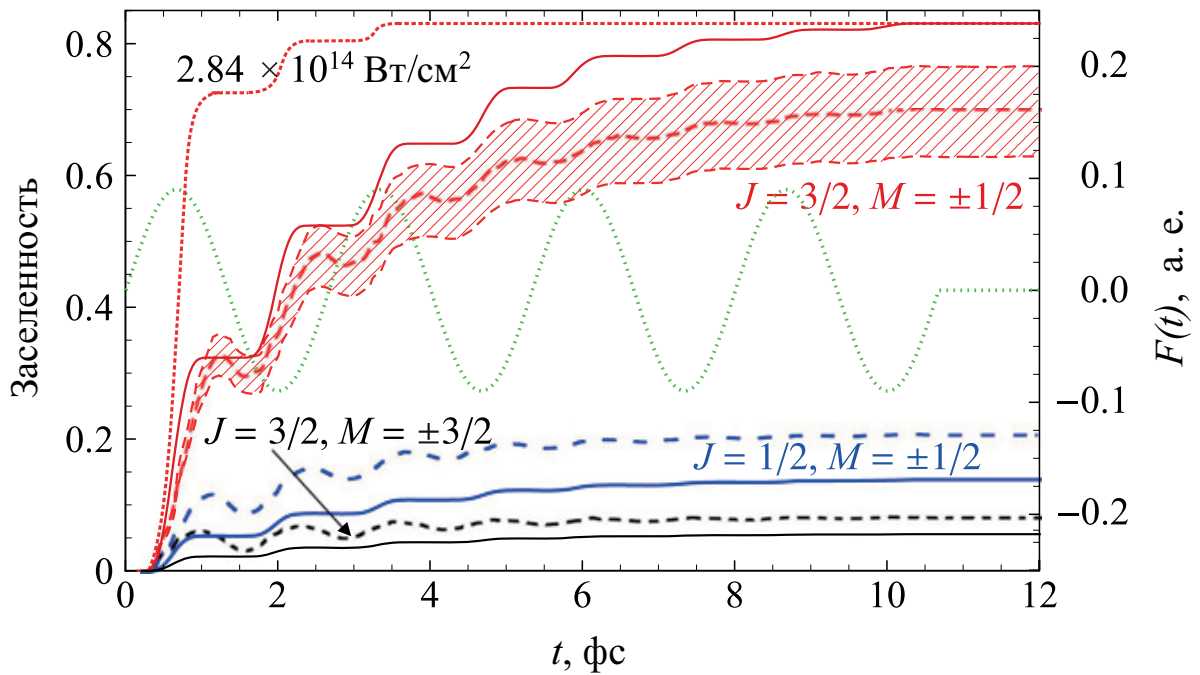


Рис. 2.3. Зависимость заселенностей состояний  $\text{Xe}^+$  от времени. Сплошные линии — расчет данной работы с учетом наведенного дипольного момента, пунктирная красная линия — расчет данной работы без учета наведенного дипольного момента (показан только для состояния с  $J = 3/2$ ,  $M = \pm 1/2$ ). Штриховые линии — расчет ab initio из [105] с использованием метода матрицы плотности. Для состояния с  $J = 3/2$ ,  $M = \pm 1/2$  указана область погрешности  $\pm 10\%$  у расчета ab initio. Пунктирная зеленая линия — напряженность электрического поля в рассматриваемом импульсе. Указана также интенсивность излучения.

го момента приблизил результаты модифицированной теории Келдыша к результатам прямого численного интегрирования зависящего от времени уравнения для матрицы плотности. В обоих случаях кривые на графиках сместились вниз, что означает уменьшение скорости ионизации при учете эффекта Штарка. В таблице 2.2 приведены количественные значения на примере состояния с  $J = 3/2$ ,  $M = \pm 1/2$ . Однако после завершения лазерного импульса кривые на графиках практически совпадают.

Из таблицы 2.2 видно, что вклад слагаемого, пропорционального гиперполяризуемости, имеет близкие значения для обоих атомов, хотя гиперполяризуемость ксенона превосходит таковую для неона более чем на порядок (см. таблицу 2.1). Причина заключается в том, что различие напряженностей лазерного поля в 2.7 раза при возведении в четвертую степень компенсирует различие

Таблица 2.2. Влияние наведенного дипольного момента (2.20) на заселенность состояния с  $J = 3/2$ ,  $M = \pm 1/2$ . Указана величина снижения первой «ступеньки» графиков на рисунках 2.2 и 2.3.

Атом	Вклад $\sim \tilde{F}^2$ , %	Вклад $\sim \tilde{F}^4$ , %	Общий вклад, %
Ne	25.7	3.2	28.9
Xe	45.4	4.9	50.3

гиперполяризуемостей.

Для оценки выполнения условия туннельного режима ионизации (1.31) можно пренебречь тонким расщеплением (см. раздел 2.2) и влиянием наведенного дипольного момента (см. раздел 2.4). В результате для параметра  $\gamma$  (1.26) получаются следующие значения:  $\gamma = 0.29 < 1$  — для неона и  $\gamma = 0.60 < 1$  — для ксенона. Видно, что условие (1.31) выполняется в обоих случаях.

Для активного атомного электрона, движущегося в потенциале с кулоновской асимптотикой, условие (1.31) необходимо уточнить дополнительными формальными требованиями (см. подраздел 4.2 и раздел 9 в работе [57]):

1.  $\tilde{F} \ll F_a$  (уже при  $\tilde{F} \approx 0.1F_a$  наблюдается заметное расхождение с расчетами, выполненными другими методами, когда теория Келдыша дает завышенный результат для скорости ионизации монохроматическим излучением);
2.  $K_0 \gg 1$ ;
3.  $K_0 \gg \nu$ .

Здесь  $K_0 = I_p/\omega$  — такое число фотонов (не обязательно целое), суммарная энергия которых равна потенциалу ионизации. Величина  $F_a$  определяется из (1.2) и (1.6).

Что касается условий 2 и 3, то в данной задаче  $K_0$  во всех случаях превосходит правые части более чем в семь раз, поэтому можно считать условия 2 и

3 выполненными. Из условия 1 элементарно выводится ограничение на максимальное значение  $\tilde{F}$  (пусть  $F_{\max 1} = 0.1F_a$ ):

$$F_{\max 1} = 0.1(2I_{\text{exp}})^{3/2}. \quad (2.21)$$

В данной работе основная формула, определяющая скорость ионизации (2.2), получена из стационарной формулы Смирнова–Чибисова (1.5). Вывод же формулы Смирнова–Чибисова предполагает сшивание атомной волновой функции без учета лазерного поля с квазиклассической подбарьерной волновой функцией (см., например, [113]). Это означает, что барьер должен существовать. Отсюда можно получить ограничение на максимальное значение  $\tilde{F}$ , альтернативное (2.21):

$$F_{\max 2} = I_{\text{exp}}^2 / (4Z). \quad (2.22)$$

Такое значение напряженности поля соответствует уменьшению ширины барьера до нуля, т. е. его вырождению в точку, и при дальнейшем повышении напряженности будет происходить надбарьерная ионизация. Если в выражениях (2.21) и (2.22) учитывать наведенный дипольный момент, то необходимо заменить  $I_{\text{exp}}$  по формуле (2.20), кроме того, для возбужденного состояния иона к  $I_{\text{exp}}$  необходимо добавить  $\Delta_{3/2,1/2}$  по аналогии с (2.5). Рисунок 2.4 иллюстрирует вопрос применимости теории Келдыша. Расчеты выполнены по формулам

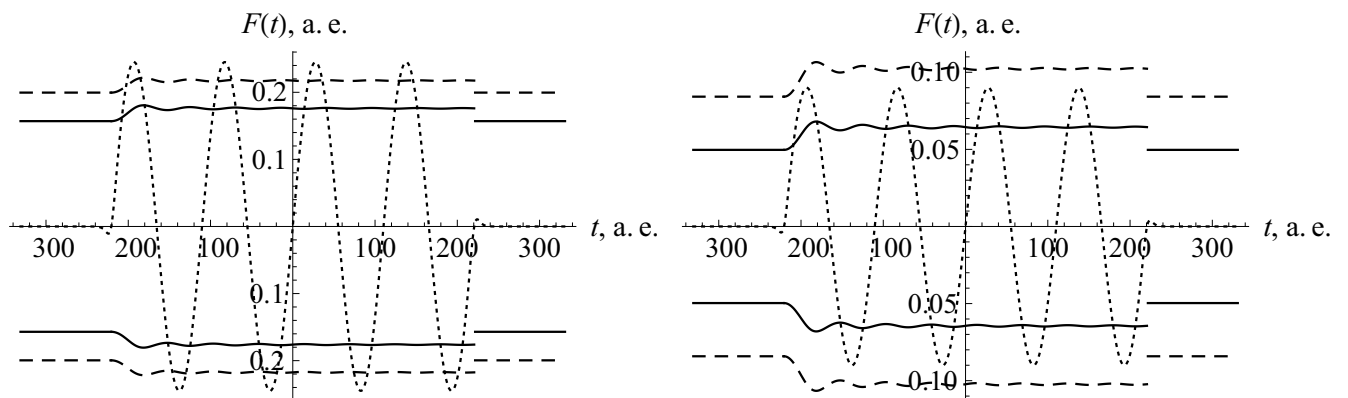


Рис. 2.4. К вопросу применимости теории Келдыша для неона (слева) и ксенона (справа). Пунктирные линии — напряженности поля в зависимости от времени, штриховые линии —  $F_{\max 1}$ , сплошные линии —  $F_{\max 2}$ . Зависимость от времени величин  $F_{\max 1}$  и  $F_{\max 2}$  вызвана учетом зависящего от времени наведенного дипольного момента.

(2.21) и (2.22) с учетом влияния наведенного дипольного момента для заселенностей основных состояний ионов. При этом до начала и после окончания импульса наведенный дипольный момент отсутствует, и соответствующие графики показывают  $F_{\max 1}$  и  $F_{\max 2}$  без учета наведенного дипольного момента. Из рисунка 2.4 видно, что во всех случаях напряженность поля выходит за пределы  $F_{\max 1}$  и  $F_{\max 2}$ , за исключением единственного случая: для ксенона напряженность поля не превосходит  $F_{\max 1}$  с учетом влияния наведенного дипольного момента. Хотя, как было сказано выше, даже при  $F_{\max 1} = 0.1F_a$  наблюдается заметное расхождение в скорости туннельной ионизации с расчетами, выполненными другими методами. Однако хорошее совпадение полученных результатов с результатами расчета *ab initio* [105] свидетельствует в пользу применимости модифицированной теории Келдыша, учитывающей внутреннюю структуру электронных оболочек, и в случае кратковременного выхода в надбарьерный режим ионизации. Вопрос о применимости адиабатической теории туннельной ионизации в надбарьерной области обсуждался в работе [40] (см. комментарий в подразделе 1.3.2).

Экспоненциальный множитель в формуле (2.8) появляется под влиянием эффекта насыщения, возникающего вследствие уменьшения числа нейтральных атомов. Далее будут проанализированы условия, при которых этот множитель можно заменить на единицу и использовать приближенную формулу

$$P_f(t) \approx \int_{-\infty}^t dt' W_f(t'). \quad (2.23)$$

Для простоты рассмотрение будет ограничено случаем линейно поляризованного импульса с прямоугольной огибающей (2.1) с несущей частотой  $\omega$ .

При условии, что ионизация происходит в туннельном режиме, зависимость скорости ионизации (2.2) от времени имеет вид острых максимумов в моменты экстремумов напряженности поля. Вне этих максимумов ионизация подавлена и слабо влияет на общий результат. Поэтому можно аппроксимиро-

вать эти максимумы последовательностью дельта-функций Дирака:

$$W_{\nu lm}(t) \approx \frac{Z^2}{\nu^2} C_{\nu l}^2 \frac{(2l+1)(l+|m|)!}{2^{|m|+1}|m|!(l-|m|)! \omega} \sqrt{\frac{3\pi\tilde{F}}{F_a}} \left(\frac{2F_a}{\tilde{F}}\right)^{2\nu-|m|-1} \exp\left(-\frac{2F_a}{3\tilde{F}}\right) \times \\ \times \sum_{k=1}^{2N} \delta\left[t - \frac{\pi}{\omega} \left(k - \frac{1}{2}\right)\right], \quad (2.24)$$

где  $N$  — число периодов в лазерном импульсе ( $N = 4$  в рассматриваемом случае), индекс  $k$  нумерует максимумы. Если выражение (2.24) усреднить по периоду, то в нем исчезнет зависимость от  $\omega$  и оно примет вид известной формулы ППТ (АДК). Исходное выражение (2.2) также принимает вид формулы ППТ (АДК) при усреднении по периоду.

Интегрирование формулы (2.24) по времени в соответствии с (2.23) преобразует дельта-функции Дирака в тета-функции Хевисайда. Поэтому (2.24) принимает вид ступенчатой функции ( $2N$  одинаковых «ступенек»),

$$P_{\nu lm}(t) \approx \frac{Z^2}{\nu^2} C_{\nu l}^2 \frac{(2l+1)(l+|m|)!}{2^{|m|+1}|m|!(l-|m|)! \omega} \sqrt{\frac{3\pi\tilde{F}}{F_a}} \left(\frac{2F_a}{\tilde{F}}\right)^{2\nu-|m|-1} \exp\left(-\frac{2F_a}{3\tilde{F}}\right) \times \\ \times \sum_{k=1}^{2N} \theta\left[t - \frac{\pi}{\omega} \left(k - \frac{1}{2}\right)\right]. \quad (2.25)$$

Из данного выражения получаются  $P_f(t)$  по формулам, аналогичным (2.6).  $P_f(t)$  также будут иметь ступенчатую структуру.

В соответствии с (2.25), экспоненциальный множитель в формуле (2.8) может быть заменен единицей при условии

$$2NA_l(\tilde{F}) \sqrt{\frac{3\pi\tilde{F}}{F_a}} \ll 1, \quad (2.26)$$

где

$$A_{l=1}(\tilde{F}) = \sum_{J, M, m} \left(I_{JMm}^{(e)}\right)^2 \frac{Z^2}{\nu_{\text{gnd}}^2} C_{\nu_{\text{gnd}} 1}^2 \frac{3(1+|m|)!}{2^{|m|+1}|m|!(1-|m|)! \omega} \times \\ \times \left(\frac{2F_a}{\tilde{F}}\right)^{2\nu_{\text{gnd}}-|m|-1} \exp\left(-\frac{2F_a}{3\tilde{F}}\right).$$

Здесь пренебрегается тонким расщеплением (везде используется  $\nu_{\text{gnd}}$ ) и радиальным интегралом перекрытия волновых функций атомного остова до и после ионизации. Суммирование осуществляется по всем значениям  $J$ ,  $M$  и  $m$ ;  $I_{JMm}^{(e)}$  определяются формулой (2.4).

Множитель  $\sqrt{\tilde{F}/F_a}$  в (2.26) показывает, что интервал амплитудных значений напряженности в переменном поле, допускающих использование формулы

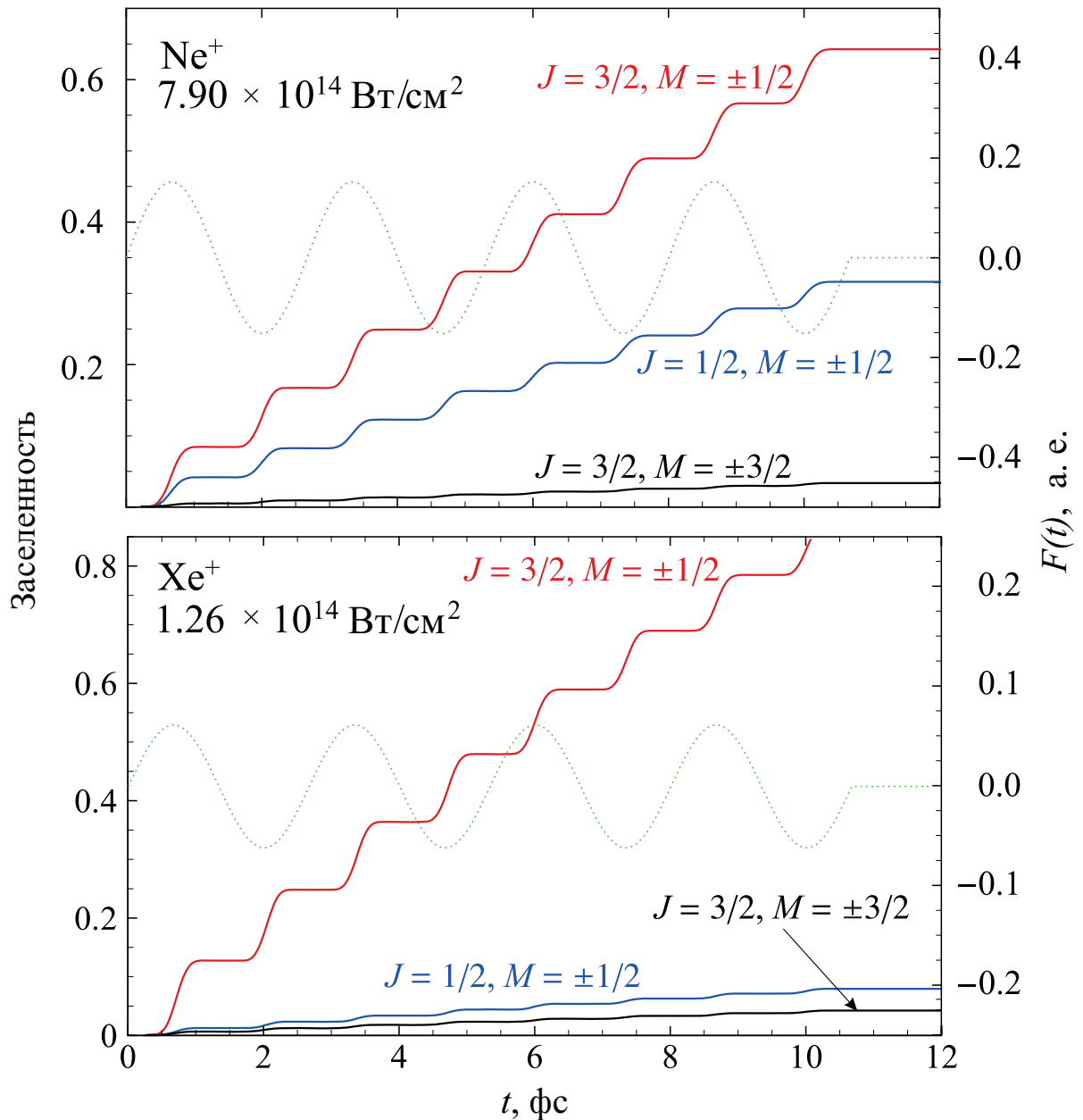


Рис. 2.5. Зависимость заселенностей состояний ионов  $\text{Ne}^+$  и  $\text{Xe}^+$  от времени. Вычисления проведены по формуле (2.23), но для более низких значений амплитудной напряженности поля  $\tilde{F}$  (соответствующие интенсивности указаны на рисунке).

(2.23), будет шире, чем соответствующий интервал напряженностей постоянного поля. Это объясняется осцилляциями переменного поля.

На рисунке 2.5 даны результаты, аналогичные приведенным на рисунках 2.2 и 2.3, но для более низких значений амплитуды  $\tilde{F}$  (с учетом наведенного дипольного момента). При отсутствии насыщения наблюдается в среднем линейная зависимость заселенностей состояний дублетов от времени. В этом смысле рисунок 2.5 качественно отличается от рисунков 2.2 и 2.3. Ступенчатая структура кривых соответствует предсказанной в (2.25). Следует отметить, что с возрастанием длительности импульса при фиксированных частоте  $\omega$  и амплитуде  $\tilde{F}$  число циклов  $N$  растет, приводя к нарушению условия (2.26). В этом случае необходимо учитывать насыщение.

## 2.6. Возбуждение дублета остова родительского иона при перерассеянии фотоэлектрона

В данном разделе исследован еще один механизм, который может привести к изменению заселенности компонент дублета  ${}^2P_{3/2,1/2}$ .

Образование иона в возбужденном состоянии возможно не только после неупругого туннелирования, описанного в разделе 2.2, но и в результате возбуждения иона из основного состояния в процессе перерассеяния — рассеяния фотоэлектрона, ускоренного лазерным полем, на остаточном ионе. Первое упоминание об этом механизме, названном «атомной антенной», имеется в работе [114]. Термин «перерассеяние» введен в работе [115]. В этой же работе предложен «трехшаговый сценарий» эффектов, вызванных перерассеянием. На шаге 1 фотоэлектрон туннелирует из атомной оболочки. На шаге 2 этот электрон совершает классическое движение в поле лазерной волны, ускоряется и может вернуться к остаточному иону. На шаге 3 происходит рассеяние этого электрона на остаточном ионе, которое может сопровождаться различными эффектами: упругим рассеянием, возбуждением иона, выбиванием электрона из остаточного

иона — Non-Sequential Double Ionization (NSDI), генерацией высших гармоник по тормозному механизму и т. д. Перерасcеяние проявляется наиболее сильно в линейно поляризованном излучении. В случае циркулярной поляризации влияние данного эффекта мало.

В работе [116] «трехшаговый сценарий» с классическими траекториями впервые использован в задаче исследования возбуждения иона гелия перерасcеянием фотоэлектрона. В данной диссертации применяется этот метод, реализованный на основе программ, использованных авторами работы [116]. Для упрощения вычислений поле остова предполагается сферически симметричным полем точечного заряда. Поле линейно поляризованного лазерного импульса в длинноволновом приближении будет однородным и потому обладающим также и цилиндрической симметрией (строго говоря, поле ослабевает по мере отдаления от фокуса лазерного пучка). Таким образом, суммарное поле цилиндрически симметрично.

Удобно ввести трехмерную цилиндрическую систему координат  $(\rho, \varphi, z)$ , у которой ось  $z$  параллельна вектору напряженности электрического поля лазерного излучения. Вследствие цилиндрической симметрии проекция момента импульса  $L_z$  будет сохраняться. В условиях поставленной задачи (туннелирование из внешней  $p$ -оболочки) у вылетевшего электрона возможны значения  $L_z = 0, \pm 1$ , причем при образовании иона в основном состоянии наиболее вероятно туннелирование с  $L_z = 0$  (см. формулы (2.2), (2.6) и рисунки 2.2 и 2.3). Поскольку в цилиндрической системе координат  $L_z = \rho^2 \dot{\varphi}$  (см., например, задачу 1 после § 9 в [117]), из условия  $L_z = 0$  следует, что  $\dot{\varphi} = 0$  всегда, кроме случая  $\rho = 0$ . Это значит, что при  $\rho \neq 0$   $\varphi = \text{const}$ , т. е. движение происходит в плоскости, проходящей через ось  $z$ . Если же  $L_z = \pm 1$ , то при возрастании  $\rho$  имеем:  $\dot{\varphi} = \pm 1/\rho^2 \rightarrow 0$  т. е. движение приближается к движению в плоскости, проходящей через ось  $z$ . Численное решение уравнений Ньютона в условиях поставленной задачи для случая  $L_z = \pm 1$  показывает, что траектория движения вскоре после начала становится плоской. Это позволяет приближенно счи-



тать ее плоской изначально, либо же можно вообще отбросить случай  $L_z = \pm 1$  (туннелирование с такой проекцией момента маловероятно — так называемое  $m$ -подавление), и рассматривать перерассеяние только электронов с  $L_z = 0$ . В настоящей работе выбирается первое, т. е. траектория движения с  $L_z = \pm 1$  приближенно предполагается плоской.

Плоская форма траектории позволяет перейти от трехмерной системы координат к двумерной. Следуя авторам работы [116], плоскость движения будет определяться начальной скоростью. В трехмерной цилиндрической системе координат ось  $\rho$  выбирается так, чтобы  $\boldsymbol{\rho}$  и  $\boldsymbol{v}_0$  были направлены в одну полуплоскость, тогда угловая координата вектора  $\boldsymbol{v}_0$  будет нулевой. Что же касается радиус-вектора  $\boldsymbol{r}_0$ , то он может быть направлен в ту же полуплоскость, в которую направлены  $\boldsymbol{\rho}$  и  $\boldsymbol{v}_0$ , либо в противоположную полуплоскость. Соответственно, угловая координата  $\boldsymbol{r}_0$  равна 0 либо  $\pi$ , причем с равной вероятностью вследствие цилиндрической симметрии. Далее вводится двумерная декартова система координат. Ось  $z$  переобозначается как  $x$ , а ось  $y$  направляется вдоль полярной оси  $\rho$ . Тогда  $v_{0y} = v_{0\rho}$ , а  $r_{0y} = \pm r_{0\rho}$  в зависимости от значения угловой координаты вектора  $\boldsymbol{r}_0$ . Получается, что  $v_{0y}$  всегда неотрицательна, в отличие от  $r_{0y}$ . В этой системе координат «трехшаговый сценарий» рассматривается в соответствии с [116].

**Шаг 1.** Скорость туннелирования электрона, определяемая выражением (2.2), предполагает, что было проведено интегрирование по проекциям импульса  $p_x$  и  $p_y$  (в атомной системе единиц  $p_x = v_x$  и  $p_y = v_y$ ). Чтобы рассмотреть семейство классических траекторий на основе [116], необходимо восстановить зависимости от  $v_x$  и  $v_y$ , а также учесть зависимости от  $r_x$  и  $r_y$ . Для этого выражение (2.2) потребуется умножить на

$$f(r_{0x}, r_{0y}, v_{0x}, v_{0y}, m) = f_1(v_{0y}, m) f_2(r_{0y}, m) f_3(v_{0x}) f_4(r_{0x}), \quad (2.27)$$

где

$$f_1(v_{0y}, m) = \begin{cases} C_1 v_{0y}^{2|m|+1} \exp \left[ -\frac{v_{0y}^2 \kappa}{F^{(-)}(t_0)} \right], & \text{если } v_{0y} \geq 0; \\ 0, & \text{если } v_{0y} < 0, \end{cases} \quad (2.28)$$

$$f_2(r_{0y}, m) = C_2 |r_{0y}|^{2|m|+1} \exp \left[ -\frac{r_{0y}^2 F^{(-)}(t_0)}{\kappa} \right], \quad (2.29)$$

$$f_3(v_{0x}) = C_3 \exp \left[ -\frac{(v_{0x} - \tilde{v}_{0x})^2}{\sigma(t_0)^2} \right], \quad (2.30)$$

$$f_4(r_{0x}) = C_4 \exp \left[ -\frac{(r_{0x} - \tilde{r}_{0x})^2}{\sigma(t_0)^{-2}} \right], \quad (2.31)$$

$\sigma(t_0)$ ,  $\tilde{r}_{0x}$  и  $\tilde{v}_{0x}$  определяются выражениями:

$$\sigma(t_0) = \begin{cases} (2F^{(-)}(t_0) - 2Z/\tilde{r}_{0x}^2)^{1/3}, & \text{если } F^{(-)}(t_0) \leq 2I_p^2/(9Z); \\ F^{(-)}(t_0)^{1/3}, & \text{если } F^{(-)}(t_0) > 2I_p^2/(9Z), \end{cases} \quad (2.32)$$

$$\tilde{r}_{0x} = \begin{cases} (I_p + \sqrt{I_p^2 - 4F^{(-)}(t_0)Z})/(2F^{(-)}(t_0)), & \text{если } D = I_p^2 - 4F^{(-)}(t_0)Z \geq 0; \\ \sqrt{Z/F^{(-)}(t_0)}, & \text{если } D = I_p^2 - 4F^{(-)}(t_0)Z < 0, \end{cases} \quad (2.33)$$

$$\tilde{v}_{0x} = \begin{cases} 0, & \text{если } D = I_p^2 - 4F^{(-)}(t_0)Z \geq 0; \\ \sqrt{4\sqrt{ZF^{(-)}(t_0)} - 2I_p}, & \text{если } D = I_p^2 - 4F^{(-)}(t_0)Z < 0, \end{cases} \quad (2.34)$$

Здесь введена электрическая сила, действующая на электрон со стороны лазерного поля:  $\mathbf{F}^{(-)}(t) = -\mathbf{F}(t)$ , значение  $F(t)$  определяется выражением (1.23);  $t_0$  — момент туннелирования, который является начальным моментом времени для классического движения электрона, причем  $F^{(-)}(t_0) > 0$  (в противном случае необходимо изменить направление оси  $z$ , переобозначенной впоследствии как  $x$ , и  $F^{(-)}(t_0)$  (проекция вектора силы на эту ось в момент  $t_0$ ) станет положительной). Все функции  $f_1$ ,  $f_2$ ,  $f_3$  и  $f_4$  нормированы на единицу. Вывод формул (2.27)–(2.34) представлен в приложении Б.

Таким образом, для получения вероятности туннелирования с определенными начальными условиями требуется решать балансные уравнения (2.7), как

это описано в предыдущих разделах данной главы, а затем величину

$$P_{6,0,0}(t_0) = \exp \left[ - \sum_{f'} \int_{-\infty}^{t_0} W_{f'}(t'') dt'' \right]$$

умножить на два фактора:

- 1) на соответствующую вероятность туннелирования с  $m = 0$  либо  $m = \pm 1$ , определяемую из (2.6), т. е. на

$$W_{3/2, \pm 1/2, 0}(t_0) = \frac{2}{9} W_{\nu_{\text{гнд}10}}(t_0), \quad \text{или} \quad W_{3/2, \pm 1/2, 1}(t_0) = \frac{1}{9} W_{\nu_{\text{гнд}11}}(t_0),$$

$$\text{или} \quad W_{3/2, \pm 3/2, 1}(t_0) = \frac{1}{3} W_{\nu_{\text{гнд}11}}(t_0),$$

причем  $W_{\nu lm}(t_0)$  определяются из (2.2);

- 2) на величину  $f(r_{0x}, r_{0y}, v_{0x}, v_{0y}, m)$ , определяемую выражениями (2.27)–(2.34).

**Шаг 2.** Классическое движение электрона подчиняется второму закону Ньютона:

$$\ddot{\mathbf{r}} = -\frac{Z\mathbf{r}}{r^3} + \mathbf{F}^{(-)}(t). \quad (2.35)$$

После проецирования на оси  $x$  и  $y$  векторное уравнение (2.35) может быть приведено к системе уравнений первого порядка:

$$\begin{cases} \dot{r}_x = v_x, \\ \dot{v}_x = F^{(-)}(t) - \frac{Zr_x}{(r_x^2 + r_y^2)^{3/2}}, \\ \dot{r}_y = v_y, \\ \dot{v}_y = -\frac{Zr_y}{(r_x^2 + r_y^2)^{3/2}}. \end{cases} \quad (2.36)$$

Система (2.36) дополняется начальными условиями  $r_{0x}, r_{0y}, v_{0x}, v_{0y}$  (вероятность появления этих начальных условий определялась на шаге 1) и решается численно. Набор различных начальных условий (со своей вероятностью) приводит к появлению семейства классических траекторий.

**Шаг 3.** Рассматривается отдельная траектория из вышеупомянутого семейства. Зная закон движения электрона и сечение неупругого рассеяния (о сечении см. ниже), можно рассчитать вероятность перехода при взаимодействии этого электрона с родительским ионом. Ясно, что эта вероятность будет уменьшаться при увеличении прицельного параметра: когда электрон движется на достаточно большом удалении от иона, кулоновское взаимодействие будет мало. Точная зависимость вероятности от прицельного параметра неизвестна. Поэтому в работе [116] предлагается полуэмпирическая классическая модель неупругого рассеяния. В рамках этой модели вероятность и сечение связаны следующей формулой:

$$\sigma(E) = 2\pi \int_0^{\infty} dr w(E, r).$$

Здесь  $r$  — прицельный параметр,  $E$  — кинетическая энергия электрона, вызывающего переход. В данной задаче используется модель мгновенных столкновений, в соответствии с которой электрон в момент времени  $t_c$  пролетает на расстоянии  $r_c = r(t_c)$  от ядра, имея скорость  $v_c = v(t_c)$ , и только в этот момент он взаимодействует с атомным остовом. Следует отметить, что величины  $r_c$  и  $v_c^2/2$  нельзя рассматривать как прицельный параметр и кинетическую энергию электрона соответственно. Здесь необходимо взять значения этих величин на бесконечно большом удалении от ядра, как это обычно делается в задачах рассеяния. В соответствии с законами сохранения энергии и момента импульса,

$$E = \frac{v_{\infty}^2}{2} = \frac{v_c^2}{2} - \frac{Z}{r_c}, \quad (2.37)$$

$$r_{\infty} = \left( \frac{v_c}{v_{\infty}} \right) r_c. \quad (2.38)$$

Таким образом, здесь учитывается лишь влияние кулоновского поля остова на процесс столкновения, а влиянием лазерного поля пренебрегается.

Эмпирика модели рассеяния состоит в выборе параметризации функции  $w$ . В работе [116] предложены четыре модели параметризации:

**Модель 1.** Модель полужесткой сферы:

$$w(r, E) = \exp(-r^2/r_0^2), \quad (2.39)$$

где  $r_0$  и сечение  $\sigma$  связаны формулой:

$$\sigma(E) = \pi r_0^2. \quad (2.40)$$

Из (2.39) и (2.40) следует, что

$$w(r, E) = \exp(-\pi r^2/\sigma(E)). \quad (2.41)$$

**Модели 2, 3 и 4.** Эти модели, в отличие от модели 1, дают правильную асимптотику на больших расстояниях от ядра:

$$w(r, E) = \frac{\sigma(E)}{2\pi\mathcal{J}} f(r/r_a)/r_a^2. \quad (2.42)$$

Здесь нормировочный множитель  $\mathcal{J}$  дается выражением

$$\mathcal{J} = \int_0^\infty dx x f(x), \quad (2.43)$$

а  $r_a$  — адиабатический радиус, определяемый соотношением

$$r_a = v/\tilde{\omega} = \sqrt{2E}/\tilde{\omega}, \quad (2.44)$$

$\tilde{\omega}$  — средняя частота перехода (в данном случае это обычная частота перехода, определяемая величиной тонкого расщепления:  $\tilde{\omega} = \Delta_{3/2,1/2}$ ). Функции  $f(x)$  для моделей 2–4 соответственно имеют вид:

$$f_2(x) = 1 - \exp[-g(x)], \quad (2.45)$$

$$f_3(x) = \frac{g(x)}{1 + g(x)}, \quad (2.46)$$

$$f_4(x) = \exp(-2x), \quad (2.47)$$

где

$$g(x) = \mathcal{K}_0^2(x) + \mathcal{K}_1^2(x), \quad (2.48)$$

$\mathcal{K}_n(x)$  — модифицированные функции Бесселя порядка  $n$ . В работе [116] использование каждой из четырех моделей приводило к близким значениям вероятности возбуждения родительского иона с изменением главного квантового числа валентного электрона.

Для расчета сечения неупругого рассеяния  $\sigma(E)$  в работе [116] использованы эмпирические формулы (см. соответствующие ссылки в [116]). В настоящей же работе сечение  $\sigma(E)$  вычисляется методом сильной связи каналов в самосогласованном поле с помощью программы DARC [118]. Эта программа вычисляет силу столкновения  $\Omega_{fi}(E)$ , связанную с сечением неупругого рассеяния на ионе из состояния  $i$  в состояние  $f$  соотношением

$$\sigma_{fi}(E) = \frac{\pi}{(2J_i + 1)k_i^2} \Omega_{fi}(E), \quad (2.49)$$

где  $k_i$  — волновое число налетающего электрона,  $k_i^2 = 2E$ ; в рассматриваемом здесь случае  $J_i = 3/2$ . Сила столкновения является аналогом силы осциллятора для свободно-свободных переходов. На рисунке 2.6 дается сила столкновения для неупругого рассеяния  $e + \text{Xe}^+$ , сопровождающегося переходом  $^2P_{3/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$ .

Таким образом, задача, решаемая в диссертации, имеет два важных отличия от соответствующей задачи из работы [116]. Во-первых, исследуется возбуждение тонкой структуры мишени, а не изменение главного квантового числа ее валентного электрона. Во-вторых, сечение рассеяния берется не из эмпирической формулы, а вычисляется методом сильной связи каналов.

С учетом сказанного выше окончательная формула скорости возбуждения родительских ионов в результате перерассеяния фотоэлектронов принимает вид:

$$A_{J_i, M_i \rightarrow J_f, M_f}(t) = \sum_{|m|} \sum_j \int \int \int \int_{-\infty}^{\infty} dr_{0x} dr_{0y} dv_{0x} dv_{0y} \left| \frac{\partial t_c}{\partial t_0} \right|_{t_0=\tilde{t}_0^{(j)}}^{-1} P_{6,0,0}(\tilde{t}_0^{(j)}) \times \\ \times W_{J_i, M_i, |m|}(\tilde{t}_0^{(j)}) f(r_{0x}, r_{0y}, v_{0x}, v_{0y}, m) w(t_c(\tilde{t}_0^{(j)}), r_{0x}, r_{0y}, v_{0x}, v_{0y}). \quad (2.50)$$

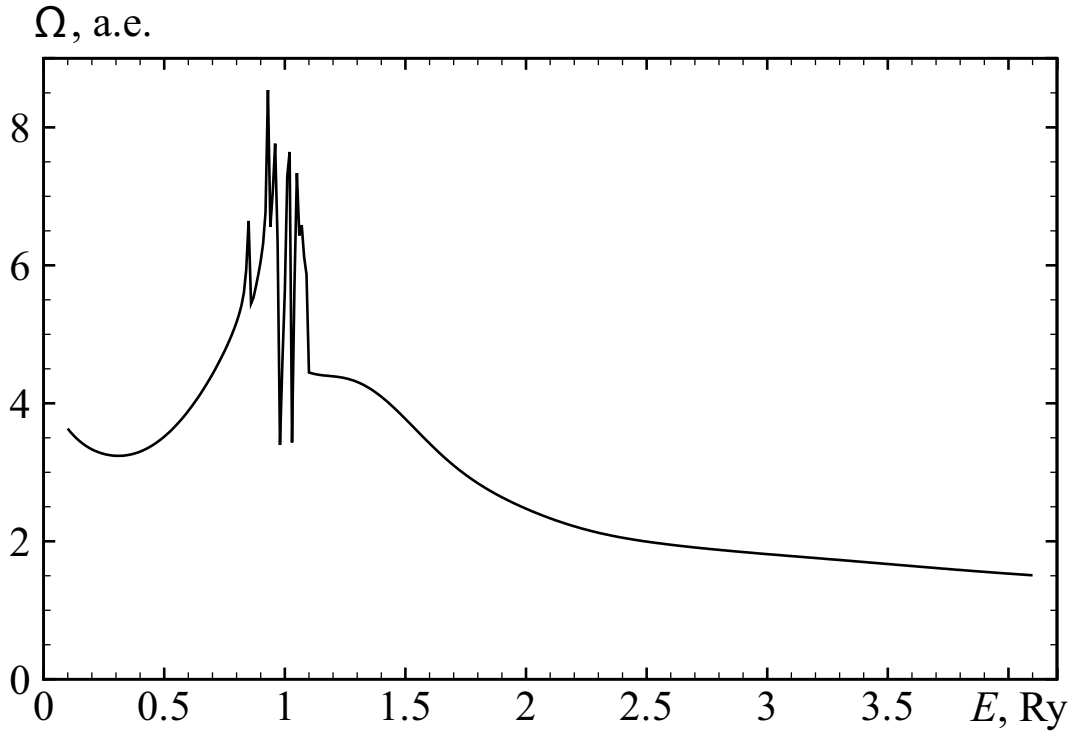


Рис. 2.6. Зависимость силы столкновения для неупругого рассеяния  $e + \text{Xe}^+ \rightarrow \text{Xe}^{+*} + e$  от энергии налетающего электрона, вычисленная методом сильной связи каналов в самосогласованном поле [118] для возбуждения дублетного термина  $p^5(^2P_{3/2}) \rightarrow p^5(^2P_{1/2})$ .

Здесь сумма по  $|m|$  содержит два слагаемых в случае перехода  $3/2, \pm 1/2 \rightarrow 1/2, \pm 1/2$  и всего одно слагаемое с  $|m| = 1$  в случае перехода  $3/2, \pm 3/2 \rightarrow 1/2, \pm 1/2$ , поскольку разные знаки  $m$  были учтены в (2.6). Индекс  $j$  нумерует решения  $\tilde{t}_0^{(j)} = \tilde{t}_0^{(j)}(t, r_{0x}, r_{0y}, v_{0x}, v_{0y})$  системы

$$\begin{cases} t_c(t_0, r_{0x}, r_{0y}, v_{0x}, v_{0y}) = t, \\ t_0 \leq t, \end{cases} \quad (2.51)$$

относительно  $t_0$  при заданных  $t, r_{0x}, r_{0y}, v_{0x}$  и  $v_{0y}$ ;  $t_c$  — момент времени, в который функция  $w(t)$  достигает максимума. (Функция  $w(t)$  получается путем подстановки зависящих от времени величин  $E$  и  $r$ , определяемых формулами (2.37) и (2.38), в одну из моделей неупругого рассеяния (2.41)–(2.49).) Вид функций  $P, W$  и  $f$  определен в описании шага 1. Обоснование (2.50) и (2.51), а также изложение метода практического расчета по этим формулам приведены в приложении В.

С учетом величин  $A_{J_i, M_i \rightarrow J_f, M_f}(t)$  система классических балансных урав-

нений (2.7) принимает вид:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d}{dt} P_{6,0,0}(t) = -[W_{3/2,\pm 1/2}(t) + W_{1/2,\pm 1/2}(t) + W_{3/2,\pm 3/2}(t)]P_{6,0,0}(t), \\ \frac{d}{dt} P_{5,3/2,\pm 1/2}(t) = W_{3/2,\pm 1/2}(t)P_{6,0,0}(t) - A_{3/2,\pm 1/2 \rightarrow 1/2,\pm 1/2}(t), \\ \frac{d}{dt} P_{5,3/2,\pm 3/2}(t) = W_{3/2,\pm 3/2}(t)P_{6,0,0}(t) - A_{3/2,\pm 3/2 \rightarrow 1/2,\pm 1/2}(t), \\ \frac{d}{dt} P_{5,1/2,\pm 1/2}(t) = W_{1/2,\pm 1/2}(t)P_{6,0,0}(t) + A_{3/2,\pm 1/2 \rightarrow 1/2,\pm 1/2}(t) + \\ + A_{3/2,\pm 3/2 \rightarrow 1/2,\pm 1/2}(t), \\ P_{6,0,0}(-\infty) = 1, \\ P_{5,3/2,\pm 1/2}(-\infty) = P_{5,1/2,\pm 1/2}(-\infty) = P_{5,3/2,\pm 3/2}(-\infty) = 0. \end{array} \right. \quad (2.52)$$

Система уравнений (2.52) решается численно по аналогии с (2.7). В результате получаются новые зависимости заселенностей состояний ионов от времени. Результаты такого решения в сравнении с результатами раздела 2.5 с учетом наведенного дипольного момента приведены в таблице 2.3. Указано отклонение, даваемое учетом перерассеяния, в момент времени по завершении лазерного импульса.

Легко заметить, что величина сдвига существенно зависит от выбора мо-

Таблица 2.3. Изменение заселенностей состояний ионной конфигурации  $p^5$ , вызванное перерассеянием, по завершении лазерного импульса, относительно результатов раздела 2.5 с учетом наведенного дипольного момента, в %.

Ион,	$J = 1/2$	$J = 3/2$	$J = 3/2$
модель	$ M  = 1/2$	$ M  = 1/2$	$ M  = 3/2$
Ne <sup>+</sup> , 1	0.0213	-0.0106	-0.0056
2	0.2646	-0.1272	-0.1198
3	0.2545	-0.1224	-0.1148
4	0.2451	-0.1179	-0.1100
Xe <sup>+</sup> , 1	5.21	-0.77	-0.41
2	9.31	-1.33	-1.42
3	9.44	-1.35	-1.43
4	8.32	-1.19	-1.26



дели столкновения в отличие от эффектов, рассмотренных в работе [116]. Наименьшее влияние перерасеяния наблюдается при использовании модели полужесткой сферы (модель 1), наибольшее — с моделями 2 и 3. Таким образом, возбуждение тонкой структуры мультиплета без изменения главного квантового числа более чувствительно к выбору модели по сравнению с возбуждением, сопровождающимся изменением главного квантового числа.

Влияние перерасеяния сильно зависит от атома. В случае неона величина сдвига не превышает 0.3 %, в случае ксенона достигает порядка 10 %. Такая сильная зависимость обусловлена не только различием в размерах ионов, но и в характере движения. Перед перерасеянием на ксеноне электрон движется вне остова в среднем 75 % времени, тогда как в случае неона движение вне остова занимает 2 % времени, и электрон практически не успевает набрать энергию, достаточную для возбуждения остова.

Графики зависимости заселенностей различных состояний иона  $\text{Xe}^+$  от времени представлены на рисунке 2.7 (модель 3). Результаты для  $\text{Ne}^+$  практически не отличаются от полученных в разделе 2.5, и поэтому здесь не представлены. Видно, что под воздействием перерасеяния сдвиг заселенностей относительно результатов, полученных в разделе 2.5, происходит в направлении результатов расчета *ab initio* [105], что подтверждает влияние механизма перерасеяния. Вместе с тем, смещенные таким образом кривые по-прежнему не укладываются в полосу ошибок расчета *ab initio* [105]. Наибольшее расхождение с результатами численного расчета отмечается для состояния с  $J = |M| = 3/2$ .

Одной из причин остающихся расхождений, и для  $\text{Ne}^+$ , и для  $\text{Xe}^+$ , возможно, является классическое описание движения фотоэлектрона в лазерном поле перед перерасеянием. Другой причиной могут быть эффекты квантовой интерференции между каналами ионизации и возбуждения иона при малом числе осцилляций в лазерном импульсе. Третьей причиной может являться квантовая интерференция между влиянием соседних полупериодов (см. [55, 58, 119]), которая не может быть учтена в классических по своей сути балансных уравне-

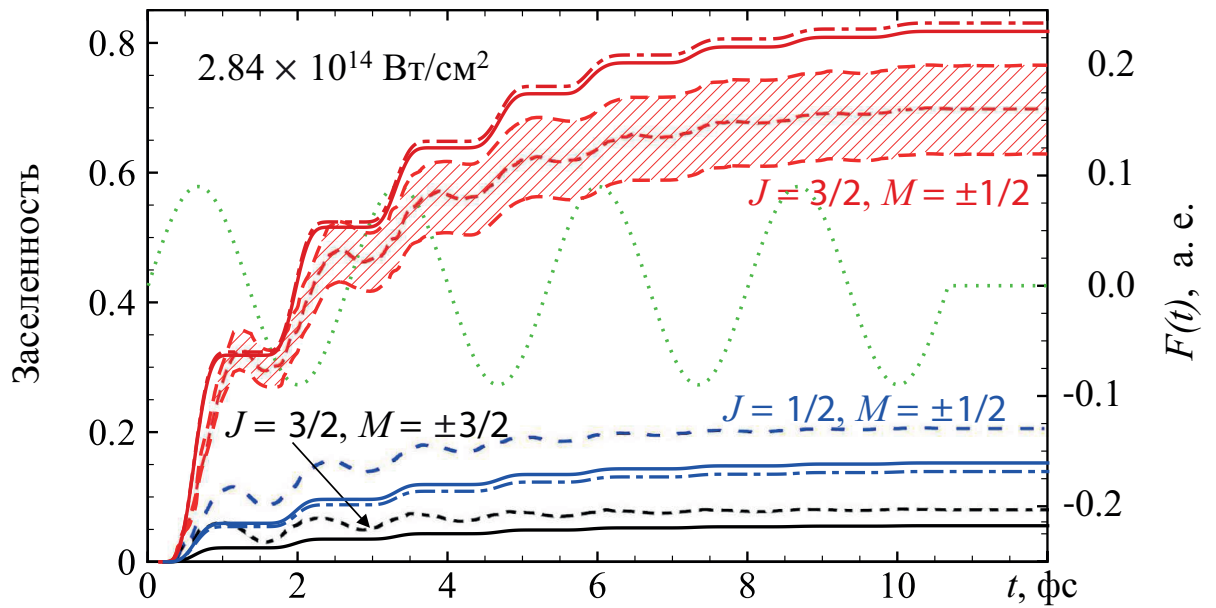


Рис. 2.7. Зависимость заселенностей дублетных термов  $\text{He}^+$  от времени. Сплошные кривые — результаты, полученные в этом разделе с учетом перерассеяния; штрихпунктирные кривые — результаты, полученные в разделе 2.5 без учета перерассеяния; штриховые линии — результат численного интегрирования уравнения для матрицы плотности [105]. Площадь, соответствующая точности метода матрицы плотности 10 % (полоса ошибок), заштрихована для ионов в состоянии с  $J = 3/2$ ,  $M = \pm 1/2$ . Тонкая пунктирная линия синусоидальной формы показывает зависимость напряженности электрического поля в лазерном импульсе от времени. Здесь  $F_a = 5.142 \times 10^9$  В/см — атомная единица напряженности. На рисунке указано значение интенсивности лазерного излучения.

ниях. Последние две причины могут означать, что балансные уравнения (2.7) неприменимы в случае малого числа оптических периодов. В этом промежутке времени квантовая интерференция между каналами ионизации, учитываемая в формализме матрицы плотности, может быть существенной. Следует отметить, что с ростом числа осцилляций (свыше четырех или пяти) данное расхождение исчезает. Это обстоятельство согласуется с хорошо известным фактом, согласно которому описание явлений с помощью квантовых кинетических уравнений при больших временах эволюции совпадает с описанием балансными уравнениями. Данный вопрос подробно рассмотрен, например, в монографиях [120, 121].

Отдельного внимания заслуживает тот факт, что в полученных аналитических результатах нет малых немонотонностей возрастания функций, отобра-

жающих заселенности состояний, в отличие от результатов работы [105]. Эти немонотонности, возникающие в численном расчете [105], можно было бы объяснить возвращением электрона к родительскому иону (второй шаг в трехшаговой модели перерасеяния). Однако, поскольку эти немонотонности наблюдаются вблизи нулевых значений поля, такое объяснение неверно и можно заключить, что немонотонности появляются из-за неточностей в вычислениях.

## Выводы

1. Модификация теории Келдыша, учитывающая также и внутреннюю структуру оболочек, пригодна для описания ионизации атомов сверхкороткими лазерными импульсами и дает хорошее согласие с результатами расчета *ab initio*.
2. Учет влияния наведенного дипольного момента для атома ксенона позволяет существенно сблизить результаты модифицированной теории Келдыша и расчета *ab initio*.
3. Влияние перерасеяния фотоэлектрона на остаточном ионе в рамках трехшагового сценария с возбуждением тонкой структуры без изменения главного квантового числа чувствительно к выбору эмпирической модели рассеяния, но во всех случаях дает малую поправку к результатам модифицированной теории Келдыша.
4. Расхождения между результатами модифицированной теории Келдыша и расчета *ab initio* следует отнести к ограниченной применимости классических балансных уравнений к сверхкоротким импульсам (она оказывается применима для импульсов, содержащих более четырех или пяти осцилляций).

## Глава 3

**Влияние постоянного дипольного момента**

В отличие от атомов и неполярных молекул, на ионизацию полярных молекул могут оказать влияние и постоянные дипольные моменты молекулы и ее иона.

В последние годы в исследовании туннельной ионизации молекул достигнуты значительные успехи (см., напр., [41, 42, 89, 90, 122–126]). Влияние постоянного дипольного момента молекулы на скорость туннелирования рассматривается во многих работах. Например, в работе [43] получено строгое решение задачи о влиянии постоянного дипольного момента на процесс туннелирования из одноэлектронной модельной молекулы, помещенной во внешнее постоянное электрическое поле. В данном случае переменные разделяются в параболических координатах [43]. Этот результат использован в [44, 69, 127–129] для описания туннельной ионизации некоторых двух- и трехатомных молекул, а также молекулы  $C_2H_4$ .

Целью данной главы является выяснение роли постоянного дипольного момента в процессе туннельной ионизации полярной молекулы лазерным излучением.

В разделе 1 в адиабатическом приближении излагается метод исследования постоянных и наведенных дипольных моментов в простейшей молекуле, помещенной во внешнее переменное электрическое поле. В разделе 2 качественно рассматривается влияние постоянного дипольного момента на ионизацию молекулы переменным полем произвольной частоты (при условии применимости теории Келдыша). В разделе 3 исследуется влияние постоянного дипольного момента молекулярного остова на асимптотический вид волновой функции активного электрона. В разделе 4 приводятся общие формулы для скорости туннельной ионизации полярной молекулы. В разделах 5 и 6 выполняются количе-

ственные расчеты скорости туннельной ионизации молекулы CO постоянным и переменным полями соответственно по формулам, приведенным в разделе 4. В разделе 6 сначала рассматривается ионизация монохроматическим излучением, а затем — полем с гауссовой огибающей по времени и гауссовым распределением по диаметру пучка, моделирующим реальный лазерный импульс.

Результаты, полученные в данной главе, опубликованы в работе [13].

### 3.1. Дипольные моменты молекулы во внешних полях

Как известно, в адиабатическом приближении энергия стационарного состояния  $E$  заменяется зависящей от времени величиной  $E(t)$ . В разделе 2.3 на примере атома в рамках теории возмущений вычислено изменение вещественной части  $E(t)$  под воздействием внешнего возмущения (2.10). Результаты, полученные в разделе 2.3, могут быть перенесены с атомов на молекулы.

#### 3.1.1. Наведенный дипольный момент молекулы

Дальнейшее изложение удобно начать с поправок теории возмущений второго порядка по величине внешнего поля. Однако, вследствие анизотропии свойств молекулы, ее поляризуемость может стать тензорной величиной. В таком случае выражение для поправки второго порядка принимает вид:

$$E^{(2)}(t) = -\frac{1}{2}\mathbf{F}^T(t)\hat{\alpha}\mathbf{F}(t). \quad (3.1)$$

Здесь  $\mathbf{F}^T$  означает строку, содержащую декартовы компоненты вектора  $\mathbf{F}$  (столбца),  $\alpha$  — тензор поляризуемости. Для линейных молекул выражение (3.1) упрощается вследствие осевой симметрии:

$$E^{(2)}(t) = -\frac{1}{2}(\alpha_{\parallel}\cos^2\theta + \alpha_{\perp}\sin^2\theta)F^2(t), \quad (3.2)$$

где  $\alpha_{\parallel}$  и  $\alpha_{\perp}$  — соответственно продольная и поперечная (относительно оси молекулы) компоненты поляризуемости, угол  $\theta$  задает взаимную ориентацию оси

молекулы и электрического вектора. Тензор поляризуемости молекулы параметрически зависит от конфигурации ядер (в двухатомных молекулах — от межъядерного расстояния  $R$ ).

Для основных электронных состояний атомов или молекул, при частотах лазерного излучения, меньших резонансной, квадратичный сдвиг величины  $E(t)$  эффективно увеличивает потенциал ионизации атома или молекулы, что необходимо учитывать в задачах туннельной ионизации систем с высокой поляризуемостью. Авторы работ [64, 130] для теоретического исследования туннельной ионизации молекул короткими циркулярно и эллиптически поляризованными импульсами используют статический тензор поляризуемости  $\hat{\alpha}$  и учитывают переменный сдвиг (3.2) в выражении для потенциала ионизации.

В сильном лазерном поле колебательные параметры молекул могут измениться. Как показано в работе [131], это изменение также определяется наведенным дипольным моментом. В частности, для двухатомных молекул в монохроматическом линейно поляризованном поле с амплитудой  $\tilde{F}$ :

$$R_e = R_e^{(0)} \left[ 1 + \frac{\alpha^{(1)} \tilde{F}^2}{4M\omega_e^2 R_e^{(0)}} \right], \quad (3.3)$$

$$\omega_e = \left[ \omega_e^{(0)2} - \frac{\alpha^{(2)} \tilde{F}^2}{4M} \right]^{1/2}. \quad (3.4)$$

Здесь

$$\alpha^{(\nu)} = \left. \frac{\partial^\nu \alpha}{\partial R^\nu} \right|_{R=R_e^{(0)}}, \quad \nu = 1, 2,$$

$M$  — приведенная масса ядер. Верхний индекс (0) отмечает равновесное межъядерное расстояние  $R_e$  и частоту  $\omega_e$  при отсутствии внешних полей. Из формул (3.3) и (3.4) можно видеть, что во внешнем лазерном поле параметры колебаний определяются не только его напряженностью, но и изотопным составом молекулы. Как показано в работе [79] на примере молекулы водорода, учет влияния лазерного поля на колебания молекулы может изменить выход молекулярных ионов до двух раз. Для постоянного поля в формулах (3.3) и (3.4) следует сделать замены  $\tilde{F} \rightarrow F$ ,  $4 \rightarrow 2$ , а также учесть линейный штарковский сдвиг.

Учет дальнейших поправок теории возмущений приводит к разложению штарковского сдвига по степеням напряженности электрического поля. Для атомов и молекул с центром инверсии слагаемые с нечетными степенями отсутствуют (равны нулю первая, третья и т. д. гиперполяризуемости). Поэтому следующая поправка будет иметь четвертый порядок.

### 3.1.2. Постоянный дипольный момент молекулы

Поправка первого порядка к  $E(t)$  под воздействием возмущения (2.10) имеет вид

$$E^{(1)}(t) = -\mathbf{p}\mathbf{F}(t), \quad (3.5)$$

где  $\mathbf{p}$  — постоянный дипольный момент молекулы, который может быть ненулевым лишь в системах без центра инверсии. Поэтому в атомах и центрально-симметричных молекулах поправка первого порядка (3.5) отсутствует.

В постоянном поле поправка (3.5) приводит к линейному штарковскому сдвигу энергии.

В отличие от наведенного дипольного момента, учет влияния постоянного дипольного момента на туннельную ионизацию молекул лазерным излучением становится не столь простым даже в случае монохроматического поля. В самом деле, с одной стороны, статический линейный штарковский сдвиг

$$E^{(1,dc)} = -\mathbf{p}\mathbf{F}$$

после замены постоянного поля линейно поляризованным монохроматическим (1.23) и усреднения по периоду исчезает. С другой — после такого усреднения величина (1.11) остается зависящей от  $\mathbf{p}$ . Поэтому авторы [64, 130] используют простую замену в (1.11) постоянного поля переменным для исследования туннельной ионизации полярных молекул циркулярно и эллиптически поляризованными импульсами. Однако в переменном поле дипольный момент нейтральной молекулы или ее иона может не успевать следить за направлением поля.

Таким образом, роль постоянного дипольного момента в переменном поле требует более детального анализа. Этот анализ выполнен в работе [132] для монохроматического линейно поляризованного излучения на основе точного метода квазиэнергий.

В [132] рассматривается модельная «молекула» с постоянным дипольным моментом  $\mathbf{p}$ . Предполагается, что амплитуда поля  $\tilde{F}$  является медленно меняющейся функцией времени, адиабатически включающейся при  $t \rightarrow -\infty$ . Волновая функция состояния с квантовыми числами  $J$  и  $m$  ищется в виде разложения по базису квазиэнергетических состояний  $|jm\rangle$  с энергиями  $E_j$ :

$$\Psi_{Jm}(t) = \sum_j a_j(t) e^{-iE_j t} |jm\rangle,$$

где функции  $a_j(t)$  подлежат определению, причем предполагается, что  $a_J(t)$  изменяется во времени существенно медленнее, чем  $e^{i\omega_{Jj}t}$ ,  $\omega_{Jj} = E_J - E_j$ .

В работе [132] рассмотрение ограничивается случаем  $\omega \ll |\omega_{Jj}|$ . На практике это означает, что частота поля меньше вращательной константы. В таком случае можно использовать статическую поляризуемость  $\alpha$ . В результате функция  $a_J(t)$  принимает вид:

$$a_J(t) = \exp\left\{\frac{i}{4}\alpha\tilde{F}^2 t\right\} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} a_J^{(n)} e^{-in\omega t}, \quad (3.6)$$

где

$$\begin{aligned} a_J^{(n)} &= \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \exp\left\{i\frac{p\tilde{F}}{\omega} \sin\theta + i\frac{\alpha\tilde{F}^2}{8\omega} \sin 2\theta + in\theta\right\} d\theta = \\ &= (-1)^n \sum_{s=-\infty}^{+\infty} J_{n+2s}\left(\frac{p\tilde{F}}{\omega}\right) J_s\left(\frac{\alpha\tilde{F}^2}{8\omega}\right). \end{aligned} \quad (3.7)$$

Таким образом, квазиэнергия будет равна квадратичному динамическому штарковскому сдвигу  $\varepsilon = -\alpha\tilde{F}^2/4$  в монохроматическом поле. Величина  $a_J^{(n)}$  выражается через сумму произведений функций Бесселя.

При условии

$$\alpha\tilde{F}^2/(8\omega) \ll 1 \quad (3.8)$$



главным в (3.7) будет слагаемое с  $s = 0$ , и тогда величина  $a_J^{(n)}$  будет определяться единственной функцией Бесселя.

Если же в дополнение к (3.8) выполняется условие

$$p\tilde{F}/\omega \ll 1, \quad (3.9)$$

то главным слагаемым (главной гармоникой) в (3.6) будет слагаемое с  $n = 0$ , и сдвиг энергии молекулы определяется только ее квазиэнергией, т.е. квадратичен по полю. Следовательно, сдвиг может быть линейным при выполнении условия, противоположного (3.9):

$$p\tilde{F}/\omega \gg 1. \quad (3.10)$$

В этом случае выражение (3.7) можно оценить методом перевала. Тогда максимальная гармоника в (3.6) будет иметь номер

$$n_0 = \frac{\alpha\tilde{F}^2}{4\omega} - \frac{p\tilde{F}}{\omega}.$$

Подставляя это значение  $n_0$  в (3.6), можно видеть, что по причине существования максимальных гармоник в области  $n \approx n_0$  измерение энергии молекулы посредством процессов излучения, поглощения или рассеяния даст то же самое значение, как если бы энергия молекулы претерпела линейный по полю сдвиг  $p\tilde{F}$ .

Ясно, однако, что линейный сдвиг будет существовать только в том случае, если число таких максимальных гармоник невелико, т.е. в случае достаточно узкого распределения гармоник в (3.6) по номерам. Ширина этого распределения  $\Delta n$  может быть найдена вычислением третьей производной показателя степени (3.7) в седловой точке. Неравенство  $\Delta n/n_0 \ll 1$  удовлетворяется при условии

$$p\tilde{F} \gg \alpha\tilde{F}^2/4 \quad (3.11)$$

с ясным физическим смыслом: линейный эффект Штарка существенно больше квадратичного.

Таким образом, штарковский сдвиг будет линейным при одновременном выполнении условий (3.10) и (3.11). При невыполнении (3.10) сдвиг будет квадратичным. Если же выполняется (3.10), но не выполняется (3.11), то ситуация усложняется тем, что и линейное, и квадратичное слагаемые будут важны. В этом случае разложение (3.6) будет содержать большое число гармоник (3.7) со сравнимыми весами.

Далее необходимо рассмотреть допустимость сделанных выше предположений.

Во-первых, ограничение областью низких частот  $\omega \ll |\omega_{Jj}|$  не столь важно, поскольку при высоких частотах, сравнимых с вращательной константой, условие (3.10) может быть выполнено только в таких полях, в которых полный угловой момент больше не сохраняется. Поэтому для таких частот наблюдается либо квадратичный штарковский сдвиг, либо, для сильных полей, радикальная перестройка молекулярного спектра.

Во-вторых, условие малости частоты изменения  $a_J(t)$  необходимо при условии

$$p\tilde{F}, \frac{1}{4}\alpha\tilde{F}^2 \ll |\omega_{Jj} \pm \omega|, \quad (3.12)$$

которое означает, что энергия взаимодействия молекулы с внешним полем мала по сравнению с отстройкой частоты поля от характеристической частоты молекулы. При невыполнении (3.12) происходит существенная перестройка спектра молекулы, на этот раз — в резонансном поле.

При ионизации переменным полем существенным является соотношение между частотой поля  $\omega$  и характерным собственным значением частоты вращения молекулы  $\Omega$ . Если

$$\omega \ll \Omega \quad (3.13)$$

(в т. ч. в СВЧ диапазоне), то молекула имеет достаточно времени для поворота в такое положение, когда ее дипольный момент будет направлен вдоль поля.

Таким образом, найденное условие (3.10) допускает проявление динами-

ческого линейного эффекта Штарка, если напряженность переменного поля частоты  $\omega$  достаточно велика (в СВЧ диапазоне). Однако лазерные частоты ближнего ИК диапазона являются много большими частот вращения молекул  $\Omega \sim 1$  ТГц, поэтому результаты работы [132] в этом случае непосредственно неприменимы. Тем не менее, приведенные соображения показывают, что роль линейного эффекта Штарка в постоянном и переменном полях принципиально различна. Аналогичные результаты были получены и в работе [110], однако, условие (3.13) не обсуждалось.

В работе [80] анализируется роль постоянного дипольного момента в туннельной ионизации аксиально симметричных молекул галогеноводородов лазерным излучением. В соответствии с (1.11), оптимальной для наблюдения влияния постоянного дипольного момента является параллельная ориентация  $\mathbf{p}$  и  $\mathbf{F}$ . Но высшая занятая орбиталь этих молекул имеет  $\pi$ -симметрию. В соответствии с формулой (1.10), при такой ориентации туннелирование подавлено. Оптимальной для туннельного эффекта является взаимно перпендикулярная ориентация  $\mathbf{p}$  и  $\mathbf{F}$ , при которой влияние постоянного дипольного момента не проявляется. Таким образом, данная проблема требует дополнительного анализа, а именно, исследования молекул с  $\sigma$ -симметрией высшей занятой орбитали.

## **3.2. Влияние постоянного дипольного момента на ионизацию молекулы переменным полем: качественное рассмотрение**

В подразделе 3.1.2 сформулированы условия возникновения линейного эффекта Штарка в переменном поле (3.10), (3.11), (3.13). В результате влияние постоянного дипольного момента будет существенным. Если же условие (3.13) заменить противоположным  $\omega \gg \Omega$  (в т. ч. в ближнем ИК диапазоне), то молекула не успевает поворачиваться при изменении поля. В результате влияние

постоянного дипольного момента пренебрежимо мало.

Это заключение, хорошо известное в молекулярной спектроскопии [133], позволяет качественно решить задачу о влиянии постоянного дипольного момента на ионизацию молекулы. Для этого необходимо рассмотреть предельные случаи теории Келдыша (см. подраздел 1.3.1). В случае многофотонной ионизации скорость ионизации  $\sim I^{N_0}$  и, соответственно, может быть описана теорией возмущений порядка  $N_0$  (см. работы [134, 135]). Как известно (см. § 42 в [49], а также [134]), для применимости нестационарной теории возмущений в случае гармонической зависимости внешнего поля от времени необходимо достаточно долгое воздействие поля (по крайней мере много больше периода поля). В этом случае, согласно закону сохранения энергии, энергия конечного состояния квантовой системы будет равна энергии начального состояния плюс энергия поглощенных квантов излучения. Поскольку штарковские сдвиги энергии уровней отсутствуют (см. выше), постоянный дипольный момент в высокочастотном поле никак не повлияет на число поглощенных квантов  $N_0$  и, следовательно, на скорость ионизации.

В случае же туннельной ионизации электрон испускается за время, меньшее одного периода. В этом случае результат теории Келдыша можно воспроизвести, усредняя по периоду мгновенную скорость ионизации, рассчитанную по формуле для постоянного поля (см. подраздел 1.3.2). Поскольку штарковский сдвиг в упомянутой формуле будет в показателе экспоненты (существенная нелинейность), после усреднения «положительный» полупериод излучения не компенсирует «отрицательный», и в результате постоянный дипольный момент повлияет на ионизацию молекулы в туннельном режиме (см. также подраздел 3.6.1). Таким образом, постоянный дипольный момент может влиять на вероятность ионизации только в туннельном режиме.

### 3.3. Асимптотический вид волновой функции активного электрона в полярной молекуле

В данном разделе кратко изложен приведенный в работе [80] метод вычисления констант  $C_{\nu m}$  и  $C_l$  в асимптотической форме волновой функции высшей занятой орбитали (1.9) в двухатомной молекуле при наличии у ее остова постоянного дипольного момента  $p_c$ . Дипольный момент остова приводит к появлению дополнительного слагаемого  $\sim p_c \mathbf{r}/r^3$  в эффективном потенциале электрона. Это слагаемое с ростом  $r$  спадает достаточно медленно и делает практически невозможным непосредственный предельный переход при  $r \rightarrow \infty$  в функции  $\Psi_{\nu m}(\mathbf{r})$ , найденной численно.

Проблема решается использованием базиса дипольно-сферических функций  $Z_{lm}(p_c, \mathbf{r}/r)$ , которые получаются из уравнения

$$[-\nabla_{\theta, \varphi}^2 + 2p_c \cos \theta] Z_{lm}(p_c, \mathbf{r}/r) = \lambda^{(lm)}(p_c) Z_{lm}(p_c, \mathbf{r}/r), \quad (3.14)$$

где  $\nabla_{\theta, \varphi}^2$  — угловая часть оператора Лапласа,  $\lambda^{(lm)}(p_c)$  — соответствующее собственное значение. Впервые функции  $Z_{lm}(p_c, \mathbf{r}/r)$  были предложены Ферми и Теллером [136] и детально исследованы в работах [137–142].

Функции  $Z_{lm}(p_c, \mathbf{r}/r)$  удобно искать в виде разложения по базису обычных сферических функций:

$$Z_{lm}(p_c, \mathbf{r}/r) = \sum_{l'=|m|}^{\infty} a_{l'}^{(lm)}(p_c) Y_{l'm}(\mathbf{r}/r), \quad \sum_{l'=|m|}^{\infty} |a_{l'}^{(lm)}|^2 = 1. \quad (3.15)$$

Дифференциальному уравнению в частных производных (3.14) эквивалентна система алгебраических уравнений для  $a_{l'}^{(lm)}$  и  $\lambda^{(lm)}(p_c)$ :

$$2p_c \sum_{l''=l' \pm 1} \left( \frac{2l'' + 1}{2l' + 1} \right)^{1/2} C_{l''0}^{l'0} C_{l''m}^{l'm} a_{l''}^{(lm)} = [\lambda^{(lm)}(p_c) - l'(l' + 1)] a_{l'}^{(lm)}.$$

Одноэлектронные волновые функции молекулярных орбиталей находились в работе [80] численным интегрированием уравнений Хартри–Фока с помощью

программы x2DHF [143], которая дает численные решения со слэтеровской асимптотической зависимостью от  $r$  (1.1). Однако численные решения раскладывались не по сферическим, а по дипольно-сферическим функциям:

$$\Psi_{\nu m}(\mathbf{r}) = \sum_{l=|m|}^{\infty} \mathcal{R}_{lm}^{(\text{num})}(r) Z_{lm}(p_c, \mathbf{r}/r).$$

В соответствии с приближением Борна–Оппенгеймера, межъядерное расстояние  $R$  предполагалось фиксированным. Ось  $z$  выбиралась направленной вдоль оси молекулы. Начало координат помещалось в центр заряда ядер:

$$\mathbf{R}_c = \frac{Z_1 \mathbf{R}_1 + Z_2 \mathbf{R}_2}{Z_1 + Z_2}, \quad (3.16)$$

где  $Z_{1,2}$  и  $\mathbf{R}_{1,2}$  — заряд и координата первого и второго ядер соответственно.

Выбор начала координат в соответствии с (3.16) упрощает математические вычисления, поскольку он позволяет: а) точно учесть вклад дипольного момента  $p_c$  в дипольно-сферические функции; б) связать значения дипольного момента остова с ридберговским спектром ионов; в) получить корректный асимптотический вид волновой функции (см. ниже (3.19)).

На больших расстояниях радиальная волновая функция  $\mathcal{R}_{lm}^{(\text{num})}(r)$  удовлетворяет радиальному уравнению Шредингера:

$$\Delta_r \mathcal{R}_{lm}^{(\text{num})} + \left[ \frac{2}{r} - \kappa_{\text{num}}^2 \right] \mathcal{R}_{lm}^{(\text{num})} - \frac{\lambda^{(lm)}(p_c)}{r^2} \mathcal{R}_{lm}^{(\text{num})} = 0 \quad (3.17)$$

с нецелым моментом

$$\tilde{l} = \sqrt{\lambda^{(lm)}(p_c) + \frac{1}{4} - \frac{1}{2}},$$

где  $\kappa_{\text{num}} = \sqrt{2|E_h|}$ ,  $E_h$  — множитель Лагранжа, получаемый в программе x2DHF для одноэлектронной функции высшей занятой орбитали ( $|E_h|$  — так называемый вертикальный потенциал ионизации).

Асимптотический вид функции  $\mathcal{R}_{lm}^{(\text{num})}(r)$  следует из уравнения (3.17):

$$\mathcal{R}_{lm}^{(\text{asympt})}(r) \approx \kappa_{\text{num}}^{3/2} (\kappa_{\text{num}} r)^{\nu_{\text{num}}-1} \left[ 1 + \frac{\lambda^{(lm)}(p_c) - \nu_{\text{num}}(\nu_{\text{num}} - 1)}{2\kappa_{\text{num}} r} \right] e^{-\kappa_{\text{num}} r}, \quad (3.18)$$

$$r \rightarrow \infty,$$

где  $\nu_{\text{num}} = 1/\kappa_{\text{num}}$ . Вид функции (3.18) для молекулярной орбитали отличается от вида радиальной волновой функции для атомной орбитали (см. (1.1) и (1.3)) заменами  $l(l+1) \rightarrow \lambda^{(lm)}(p_c)$  и  $\kappa \rightarrow \kappa_{\text{num}}$ .

Точность расчета  $R_{lm}^{(\text{num})}(r)$  можно контролировать с помощью величины

$$\tilde{c}_l = \lim_{r \rightarrow \infty} \frac{\mathcal{R}_{lm}^{(\text{num})}(r)}{\mathcal{R}_{lm}^{(\text{asympt})}(r)}. \quad (3.19)$$

На практике стабильность результата (3.19) в 4–5 значащих цифрах достигается при  $r > 15 \dots 20$  а. е., если начало координат выбрано в центре заряда ядер. Следует заметить, что программа x2DHF в качестве практической бесконечности использует существенно большее значение  $r_{\text{max}} \gtrsim 100$  а. е.

Величины (3.19) позволяют получить структурный фактор  $C_{\nu m}$

$$C_{\nu m} = \left( \sum_{l=|m|}^{\infty} |\tilde{c}_l|^2 \right)^{1/2},$$

а также набор констант  $\tilde{C}_l$ , нормированных на единицу:

$$\tilde{C}_l = \tilde{c}_l / C_{\nu m}, \quad \sum_{l=|m|}^{\infty} |\tilde{C}_l|^2 = 1.$$

Константы  $C_{\nu m}$ ,  $\tilde{C}_l$  будут входить в выражение, аналогичное (1.9), но содержащее вместо обычных сферических функций дипольно-сферические:

$$\Psi_{\nu m}(\mathbf{r}) \approx C_{\nu m} \kappa_{\text{num}}^{3/2} (\kappa_{\text{num}} r)^{\nu_{\text{num}}-1} e^{-\kappa_{\text{num}} r} \sum_{l=|m|}^{\infty} \tilde{C}_l Z_{lm}(p_c, \mathbf{r}/r).$$

Переход от  $\tilde{C}_l$  к  $C_l$  является достаточно простой задачей, поскольку при расчетах функций  $Z_{lm}$  они представляются в виде разложения по базису  $Y_{lm}$  (см. (3.15)). Для молекулы CO, рассматриваемой в данной главе, значения структурных факторов даются в таблице 3.1. Высшая занятая орбиталь молекулы CO имеет  $\sigma$ -симметрию, и поэтому  $m = 0$ .

Таблица 3.1. Значения констант  $C_{\nu m}$  и  $C_l$ , полученные методом, описанным в работе [80], для молекулы CO, в сравнении с результатами из работы [36] (приведенными к обозначениям данной диссертации).

$C_{\nu 0}$	$C_0$	$C_1$	$C_2$	$C_3$	$C_4$	$C_5$	
1.608	0.870	0.462	0.170	0.012			[36]
5.508	0.845	-0.534	0.0079	0.0377	0.0104	0.0016	[80]

*Примечание:* дипольный момент остова  $p_c = 4.630$  Д и волновое число связанного электрона  $\kappa_{\text{num}} = 1.053$  а. е. вычислены с помощью программы x2DNF. Ось  $z$  направлена от атома О к атому С.

Значение  $\kappa_{\text{num}} = 1.053$  а. е., полученное методом Хартри–Фока, отличается от значения  $\kappa = 1.015$  а. е., полученного по формуле (1.2) из экспериментального значения потенциала ионизации  $I_{\text{exp}} = 14.014$  эВ [98], на  $\sim 5\%$ . Тем не менее, в формуле (3.19) требуется использовать  $\kappa_{\text{num}}$  вместо  $\kappa$  только лишь для обеспечения самосогласованности расчетной схемы.

Предложенный метод расчета структурных факторов целесообразно сравнить с методом, развитым в работах [41–43]. Для этого, после деления равенства (1.11) с учетом (1.10) на формулу (6) из [42] и извлечения корня из результата деления, было получено выражение для величины

$$\tilde{C}_{0\sigma} = 2 \left( \frac{\kappa_{\text{num}}}{2} \right)^{\nu_{\text{num}}} C_{\nu 0} B_0(-\mathbf{R}_e) e^{-\kappa_{\text{num}} p_h z} \quad (3.20)$$

(рассматривался случай  $m = m' = 0$ ; в соответствии с формулами (83) из [41] и (4), (5) из [42] необходимо было положить  $n_\xi = 0$ ). Здесь  $B_0$  определено в (1.10),  $p_h$  — дипольный момент высшей занятой орбитали, рассчитываемый численно. Для молекулы CO авторы [42] использовали  $p_h = 4.367$  Д.

В работах [41–43] применялась параболическая система координат

$$\xi = r + z, \quad \eta = r - z$$

с началом в центре масс ядер. Величина (3.20), вычисленная в этой системе координат, будет обозначена как  $\tilde{C}_{0\sigma}^{(p)}$ . Однако для молекулы CO, состоящей



из наиболее распространенных изотопов  $^{12}\text{C}$  и  $^{16}\text{O}$ , положения центра масс и центра заряда практически совпадают. Молекула с таким составом рассматривается в диссертации.

Величина (3.20), получаемая в сферической системе координат с началом в центре заряда ядер с использованием дипольно-сферических функций, будет обозначаться символом  $\tilde{C}_{0\sigma}^{(\text{ds})}$ . Наконец, эта же величина, получаемая непосредственным проецированием волновой функции высшей занятой орбитали  $\Psi_{\sigma}(\mathbf{r})$  на сферические функции  $Y_{l0}$ , будет обозначена символом  $\tilde{C}_{0\sigma}^{(\text{s})}$ .

Численные результаты для величины  $\tilde{C}_{0\sigma}$ , полученные перечисленными выше методами из одной и той же волновой функции высшей занятой орбитали  $\Psi_{\sigma}(\mathbf{r})$  и основанные на поиске предела при удалении точки наблюдения, приведены в таблице 3.2. Можно видеть, что разложение по дипольно-сферическим функциям в системе центра заряда обеспечивает наилучшую сходимость результата.

Таблица 3.2. Сходимость значений  $|\tilde{C}_{0\sigma}|$ , полученных различными методами (описание в тексте). Все величины даны в атомных единицах.

$\eta$ или $r$	$\tilde{C}_{0\sigma}^{(\text{p})}$	$\tilde{C}_{0\sigma}^{(\text{s})}$	$\tilde{C}_{0\sigma}^{(\text{ds})}$
13	7.4050	7.1158	7.2645
14	7.3719	7.0553	7.2654
15	7.3369	7.0018	7.2659
16	7.3012	6.9544	7.2662
17	7.2657	6.9122	7.2662
18	7.2308	6.8744	7.2662
19	7.1970	6.8404	7.2662
20	7.1645	6.8097	7.2662
21	7.1333	6.7819	7.2662
22	7.1034	6.7566	7.2662
23	7.0750	6.7334	7.2662

Таким образом, использование дипольно-сферических функций позволяет точно учесть влияние постоянного дипольного момента остова полярной моле-

кулы  $p_c$  на величины структурных факторов  $C_{\nu m}$ ,  $C_l$ .

### 3.4. Общие формулы для полярной молекулы

Скорость туннельной ионизации линейной молекулы постоянным полем с учетом линейного эффекта Штарка определяется формулой (1.11). Если учесть дипольный момент молекулярного иона и орбиталь Дайсона (1.37), а также подставить (1.10) в (1.11), то вместо формулы (1.11) получается следующее выражение:

$$W_{\nu m}^{(\text{dc})}(F, \mathbf{R}_e, \theta) = C_{\nu m}^2 \kappa^2 \left(I_{fi}^{(v)}\right)^2 \left(I_{fi}^{(e)}\right)^2 \sum_{m'} \frac{B_{m'}^2(-\hat{\mathbf{R}}_e)}{2^{|m'|} |m'|!} \times \\ \times \left(\frac{2\kappa^3}{F}\right)^{\frac{2}{\kappa} - |m'| - 1} \exp\left[2(p_{\text{ion}} - p_{\text{mol}})\kappa \cos \theta - \frac{2\kappa^3}{3F}\right]. \quad (3.21)$$

Здесь  $\mathbf{p}_{\text{mol}}$  и  $\mathbf{p}_{\text{ion}}$  — постоянные дипольные моменты молекулы и ее иона соответственно,  $\theta$  — угол между вектором  $\mathbf{e}_z$  ( $\mathbf{F} = \mathbf{e}_z F$ ) и осью молекулы (вектором  $\mathbf{R}_e$ ). Остальные величины (кроме  $\kappa$ ) объясняются в подразделе 1.4.2. Одночастичные множители в (3.21) можно рассматривать как обобщение формулы Смирнова–Чибисова (1.5) на систему с нецентральным потенциалом при наличии постоянного дипольного момента.

Волновое число  $\kappa$  определяется из экспериментального потенциала ионизации молекулы  $I_{\text{exp}}$  с учетом поправки, обусловленной колебательными энергиями молекулы и иона (1.39), а также с учетом поправки, обусловленной квадратичным эффектом Штарка для молекулы и иона (получается из (3.2)):

$$\kappa = \left\{ 2 \left( I_{\text{exp}} - E_{v_i}^{(i)} + E_0^{(i)} + E_{v_f}^{(f)} - E_0^{(f)} \right) + \right. \\ \left. + \left[ \left( \alpha_{\parallel}^{(i)} - \alpha_{\parallel}^{(f)} \right) \cos^2 \theta + \left( \alpha_{\perp}^{(i)} - \alpha_{\perp}^{(f)} \right) \sin^2 \theta \right] F^2 \right\}^{1/2}. \quad (3.22)$$

Здесь индекс  $i$  обозначает начальное состояние (т. е. молекулу), а индекс  $f$  — конечное состояние (т. е. молекулярный ион).

Ниже рассматривается переменное поле (1.23)  $\mathbf{F}(t) = \mathbf{e}_z \tilde{F} \sin \omega t$ . В формуле скорости туннельной ионизации молекулы (1.10) в адиабатическом приближении постоянное поле заменяется переменным, а потенциал ионизации  $I_p$  — зависящей от времени величиной (см. (2.19), а также подраздел 1.4.2)

$$I_p(t) = I_{\text{exp}} + (p_{\text{mol},z} - p_{\text{ion},z}) \tilde{F} \sin \omega t + \\ + \frac{1}{2} \left[ \left( \alpha_{\parallel}^{(i)} - \alpha_{\parallel}^{(f)} \right) \cos^2 \theta + \left( \alpha_{\perp}^{(i)} - \alpha_{\perp}^{(f)} \right) \sin^2 \theta \right] \tilde{F}^2 \sin^2 \omega t - \\ - E_{v_i}^{(i)} + E_0^{(i)} + E_{v_f}^{(f)} - E_0^{(f)}.$$

В соответствии с теорией, изложенной в подразделе 1.4.2, выражение (1.10) также необходимо умножить на  $\left( I_{fi}^{(v)} \right)^2 \left( I_{fi}^{(e)} \right)^2$ .

Отдельного анализа применимости адиабатического приближения требуют колебательное и вращательное движения молекулы. Для СО расчет на основе формулы (1.38), данных таблицы 3.3 и известной длины волны лазера (1064 нм, см. ниже раздел 3.6) приводит к заключению, что частота лазерного излучения в 4.4 раза выше частоты перехода в первое возбужденное колебательное состояние молекулы. Поэтому резонансные колебательно-вращательные переходы подавлены. Скорость же нерезонансных переходов полагается малой. Тепловая заселенность первого колебательного состояния по отношению к нулевому (основному) для молекулы СО при характерной температуре 300 К составляет  $3.43 \times 10^{-5}$ . Таким образом, при отсутствии специальной накачки колебательных состояний другим лазером с резонансной частотой, в диссертации предполагается, что все молекулы СО находятся в основном колебательном состоянии. Вращательные энергии много меньше колебательных, поэтому ими пренебрегается при расчете волнового числа (3.22), влияющего на вероятность ионизации.

С учетом приведенных выше замечаний можно сделать вывод: вращения, бесстолкновительная ориентация, колебания ядер в основном состоянии и изменение внешнего поля — все эти процессы гораздо медленнее движений электронов и могут быть учтены в рамках адиабатического приближения. Т. е. счи-

тается, что для волновой функции молекулы допустимо использовать выражение (1.14), полагая  $a_n(t) \equiv \delta_{in}$ , и условия применимости (1.19), (1.20) и (1.31). При этом волновую функцию  $\Psi_i(\xi, t)$ , входящую в (1.14), следует получать, рассматривая движение ядер в приближении Борна–Оппенгеймера. Бесстолкновительная ориентация, обусловленная переходами между вращательными состояниями, может быть учтена путем введения зависимости угла ориентации  $\theta$  (влияющего на скорость ионизации) от времени в соответствии с [94].

После усреднения по периоду скорость туннельной ионизации принимает вид, несколько отличающийся от [36] (см. также формулу (1.32)):

$$W_{vm}^{(ac)}(\tilde{F}, \mathbf{R}_e, \theta) = \frac{1}{2} \left[ W_{vm}^{(dc)}(\tilde{F}, \mathbf{R}_e, \theta) + W_{vm}^{(dc)}(\tilde{F}, \mathbf{R}_e, \pi - \theta) \right] \sqrt{\frac{3\tilde{F}}{\pi\tilde{\kappa}^3}}, \quad (3.23)$$

где  $W_{vm}^{(dc)}$  дается формулой (3.21),

$$\tilde{\kappa} = \kappa - \frac{\tilde{F}^2}{\kappa} \left[ \left( \alpha_{\parallel}^{(i)} - \alpha_{\parallel}^{(f)} \right) \cos^2 \theta + \left( \alpha_{\perp}^{(i)} - \alpha_{\perp}^{(f)} \right) \sin^2 \theta \right].$$

Наличие двух слагаемых в (3.23) обусловлено тем, что мгновенные значения скорости туннельной ионизации различаются на соседних полупериодах вследствие влияния постоянного дипольного момента.

В таблице 3.3 приведены значения дипольных моментов, а также других параметров, описанных в подразделах 1.4.2 и 3.1.1, для молекулы СО и ее иона. Колебательные параметры были взяты из справочника [98]. Продольная и попе-

Таблица 3.3. Параметры молекулы СО и иона СО<sup>+</sup>.

Молекула или ион	$R_e$ , Å	$\omega_e$ , см <sup>-1</sup>	$x_e\omega_e$ , см <sup>-1</sup>	$p$ , Д	$\alpha_{\parallel}$ , а. е.	$\alpha_{\parallel}^{(1)}$ , а. е.	$\alpha_{\parallel}^{(2)}$ , а. е.	$\alpha_{\perp}$ , а. е.	$\alpha_{\perp}^{(1)}$ , а. е.	$\alpha_{\perp}^{(2)}$ , а. е.
СО	1.128	2170	13.3	0.113	15.38	11.910	11.106	12.0	7.872	50.83
СО <sup>+</sup>	1.115	2214	15.2	2.744	11.37	11.770	4.387	7.62	4.342	2.282

*Примечание:* здесь  $R_e$  — равновесное межъядерное расстояние,  $\omega_e$  — частота колебаний,  $x_e$  — степень ангармоничности колебаний,  $\alpha$  — дипольная поляризуемость,  $\alpha^{(1)}$  и  $\alpha^{(2)}$  — ее первая и вторая производные, соответственно,  $p$  — электрический дипольный момент.

речная компоненты поляризуемости, а также дипольные моменты молекулы и ее иона по отношению к центру зарядов ядер были взяты из базы данных [144]. В этой базе данных были выбраны результаты численного метода, лучше всего согласующиеся с известными экспериментальными данными для молекулы CO. Результаты этого же численного метода использовались для иона  $\text{CO}^+$ , для которого экспериментальные данные отсутствуют. Производные компонент поляризуемости были рассчитаны с помощью программы DALTON [45].

В следующих разделах данной главы излагаются результаты расчетов по формулам (3.21) и (3.23). Предполагается, что дано начальное колебательное состояние  $|i, v_i\rangle$ , а по конечным колебательным состояниям  $|f, v_f\rangle$  выполняется суммирование. При этом рассматриваются только основные состояния молекул и их ионов (термы  $X^1\Sigma$  и  $X^2\Sigma$ , соответственно).

### 3.5. Туннельная ионизация полярной молекулы

#### В постоянном поле

Для вычисления скорости ионизации молекулы CO в постоянном поле применялась формула (3.21). Использовались данные таблиц 3.1 и 3.3. Следует обратить внимание на значительную разницу между электрическим дипольным моментом иона  $p_{\text{ион}}$  и дипольным моментом  $p_c$  остова в нейтральной молекуле (см. примеч. к таблице 3.1). Эта разница вызвана перестройкой электронной конфигурации в результате ионизации. Влиянием постоянного поля на ориентацию молекулы пренебрегалось, поскольку длительность туннелирования значительно меньше, чем время ориентации (туннелирование происходит быстрее в  $10^2 - 10^3$  раз).

На рисунке 3.1 показана скорость ионизации молекулы CO как функция угла  $\theta$  между осью молекулы и вектором электрического поля при фиксированном значении напряженности,  $10^8$  В/см. Генерация постоянного электрического поля с такой высокой напряженностью затруднительна, и поэтому приведенный

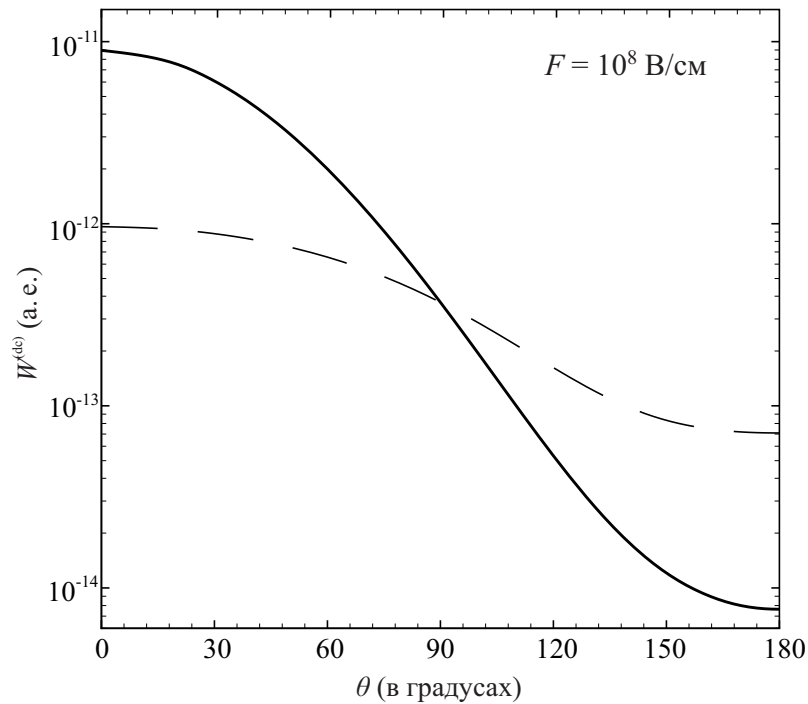


Рис. 3.1. Скорость ионизации  $W^{(dc)}$  как функция угла  $\theta$  между осью молекулы и вектором электрического поля (расчет для молекулы CO). Напряженность электрического поля выбрана равной  $10^8$  В/см. Сплошные линии — с учетом влияния постоянного дипольного момента, штриховые линии — без учета. Значение колебательного квантового числа нейтральной молекулы  $v_i = 0$ . Значения  $W^{(dc)}$  даны в атомных единицах (а. е.):  $1 \text{ а. е.} = 4.134 \times 10^{16} \text{ с}^{-1}$ .

результат носит иллюстративный характер. В линейно поляризованном лазерном излучении такая амплитуда электрического поля достигается при интенсивности  $1.33 \times 10^{13}$  Вт/см<sup>2</sup>. Значение  $\theta = 0^\circ$  соответствует тому случаю, когда напряженность поля направлена вдоль вектора постоянного дипольного момента  $\mathbf{p}_{\text{mol}}$ : от атома О к атому С. Для сравнения на рисунке показаны результаты, полученные без учета постоянного дипольного момента. Предполагается, что молекула CO находится в основном колебательном состоянии. Поскольку колебательные параметры CO и CO<sup>+</sup> отличаются незначительно, эффект антистоксова усиления пренебрежимо мал ( $\sim 0.1\%$ ). Поэтому здесь не рассматривается ионизация из возбужденных состояний. В молекуле CO высшая занятая орбиталь имеет  $\sigma$ -симметрию. Это означает, что проекция орбитального момента на ось молекулы  $m = 0$ , и асимптотика волновой функции в первом приближении содержит только одну сферическую гармонику  $Y_{00}$ . В результате в первом при-

ближении туннельная ионизация одинаково вероятна для любой ориентации молекулы. Однако, строго говоря, распределение плотности заряда в молекуле CO асимметрично: вблизи атома кислорода она в среднем выше, чем вблизи атома углерода (что учитывается добавлением сферических гармоник с  $l > 0$  разной четности (см. (1.9))). Поэтому, даже без учета постоянного дипольного момента, скорость туннелирования будет максимальна, если вектор электрической силы, влияющей на электрон, будет направлен от атома C к атому O. Соответственно, вектор напряженности электрического поля должен быть направлен от атома O к атому C, т. е.  $\theta = 0^\circ$ . В случае противоположной ориентации ( $\theta = 180^\circ$ ) туннелирование будет подавлено на один порядок (см. рисунок 3.1) вследствие асимметрии распределения электронной плотности.

Электрическое поле приводит к появлению линейного эффекта Штарка и в нейтральной молекуле, и в ее ионе. Следовательно, на скорость ионизации будет влиять разность между штарковскими сдвигами их энергетических уровней. Как можно видеть из таблицы 3.3, значение  $p_{\text{ion}} - p_{\text{mol}}$  положительно; линейный штарковский сдвиг энергии иона будет значительно превосходить линейный сдвиг энергии нейтральной молекулы. Поэтому, в соответствии с (3.21), для параллельной ориентации ( $\theta = 0^\circ$ ) линейный эффект Штарка ускорит ионизацию. Для противоположного направления ( $\theta = 180^\circ$ ) ионизация будет подавлена во столько же раз (в данном случае в 9.4 раза) по сравнению с результатом, полученным в пренебрежении линейным эффектом Штарка, при любой напряженности поля. В итоге, вследствие асимметрии молекулы CO и вследствие линейного эффекта Штарка, скорость туннельной ионизации при  $\theta = 0^\circ$  будет в  $10^3$  раз больше, чем при  $\theta = 180^\circ$ . В случае, если дипольный момент иона меньше момента молекулы, будет противоположная ситуация: при  $\theta = 0^\circ$  будет наблюдаться подавление ионизации, а при  $\theta = 180^\circ$  ее возрастание.

Приведенные результаты показывают, что электронная конфигурация молекулы CO ( $\sigma$ -симметрия высшей занятой орбитали) способствует наблюдению влияния постоянного дипольного момента на туннельную ионизацию вслед-

ствие линейного эффекта Штарка. В случае молекул, у которых высшая занятая орбиталь имеет  $\pi$ -симметрию, влияние постоянного дипольного момента проявляется слабо (например, для молекулы HF учет линейного эффекта Штарка изменяет результат не более чем на 15 % [80]).

### 3.6. Туннельная ионизация полярной молекулы в переменном поле

#### 3.6.1. Монохроматическое поле

В данном подразделе исследуется влияние постоянного дипольного момента на скорость ионизации молекулы CO, помещенной в линейно поляризованное лазерное поле ближнего ИК диапазона с длиной волны 1064 нм ( $\omega = 0.043$  а. е.) и интенсивностью  $I = 10^{14}$  Вт/см<sup>2</sup>. При таких значениях параметров излучения условие для туннельного режима ионизации (1.31) будет выполнено; кроме того, напряженность такого поля не превзойдет максимальные значения, рассчитанные по формулам (2.21) и (2.22). В переменном лазерном поле скорость ионизации, усредненная по периоду поля, может быть вычислена по формуле (3.23). В этом случае графики имеют дополнительную симметрию относительно перпендикулярного направления,  $\theta = 90^\circ$  (см. рисунок 3.2).

Как можно видеть из рисунка 3.1, в «положительный» полупериод излучения скорость ионизации с учетом постоянного дипольного момента будет на три порядка выше, чем в «отрицательный» полупериод. Следовательно, вклад отрицательного полупериода будет мал. В результате усреднения по периоду учет постоянного дипольного момента ускорит туннельную ионизацию в продольном направлении на порядок, так же, как в постоянном поле при  $\theta = 0^\circ$  (см. рисунок 3.2).

Также была вычислена скорость туннельной ионизации молекулы CO, усредненная по углам ориентации, как функция амплитудного значения напря-



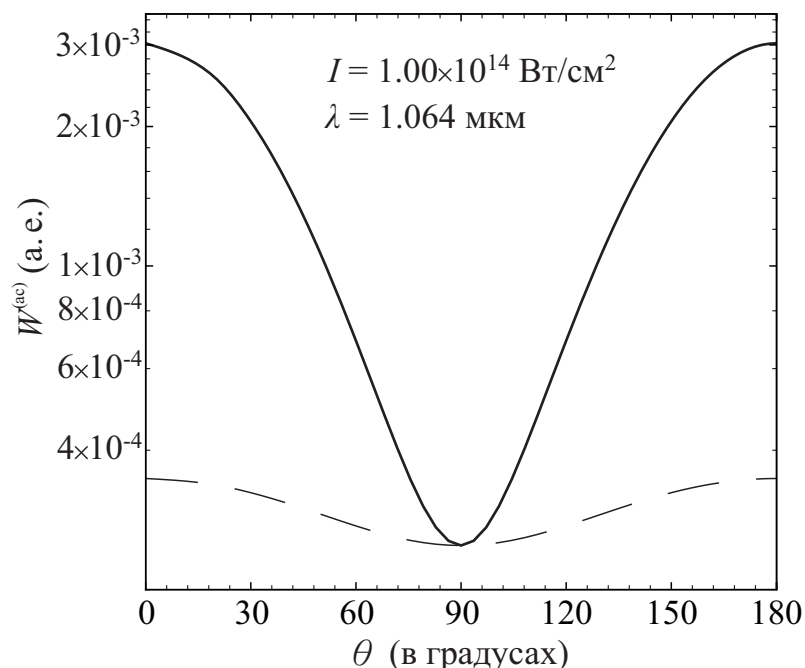


Рис. 3.2. Скорость ионизации  $W^{(\text{ac})}$ , усредненная по периоду поля, как функция угла  $\theta$  между осью молекулы и вектором поляризации (расчет для молекулы CO). Интенсивность монохроматического поля выбрана равной  $10^{14}$  ВТ/см<sup>2</sup>. Сплошные линии — с учетом влияния постоянного дипольного момента, штриховые линии — без учета. См. также подпись к рисунку 3.1.

женности  $\tilde{F}$ ,

$$\overline{W}_{\nu m}^{(\text{ac})}(\tilde{F}, R_e) = \frac{1}{2} \int_0^\pi W_{\nu m}^{(\text{ac})}(\tilde{F}, \mathbf{R}_e, \theta) \sin \theta \, d\theta, \quad (3.24)$$

где  $W_{\nu m}^{(\text{ac})}(\tilde{F}, \mathbf{R}_e, \theta)$  дается формулой (3.23). Результаты приведены на рисунке 3.3. Усреднение по углам снижает влияние постоянного дипольного момента в переменном поле. В результате скорость ионизации возрастает только в 3.5 раза вместо 8.7 раза без усреднения.

Эти результаты подтверждают заключение, сделанное в предыдущем разделе.  $\sigma$ -симметрия высшей занятой орбитали облегчает туннелирование при любой ориентации оси двухатомной молекулы (и вместе с ней вектора постоянного дипольного момента) относительно вектора линейной поляризации излучения. Таким образом, наблюдение влияния постоянного дипольного момента на туннельную ионизацию становится возможным и в переменном поле.

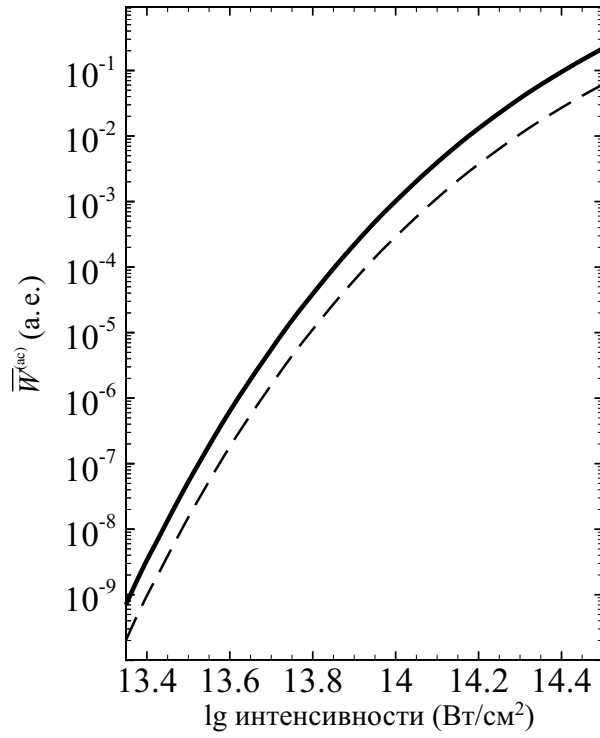


Рис. 3.3. Скорость ионизации  $\overline{W}^{(ac)}$ , усредненная по периоду поля и по ориентации (см. (3.24)), как функция интенсивности лазерного излучения (расчет для молекулы CO). Сплошные линии — с учетом влияния постоянного дипольного момента, штриховые линии — без учета. См. также подпись к рисунку 3.1.

### 3.6.2. Близкое к реальному переменное поле

Реальное лазерное излучение представляет собой сфокусированный пучок и воздействует импульсами. Близкое к реальному распределение интенсивности в аксиально-симметричном пучке можно моделировать гауссовой огибающей по времени и гауссовым распределением по диаметру пучка с учетом дифракции:

$$I(r, z, t) = \frac{I_0 r_0^2}{w^2(z)} \exp\left[-\frac{2r^2}{w^2(z)}\right] \exp\left[-\frac{4(\ln 2)t^2}{\tau^2}\right], \quad (3.25)$$

где  $w(z) = r_0 \sqrt{1 + z^2/z_0^2}$ ,  $r_0$  — наименьший радиус пучка в фокусе (радиус перетяжки),  $z_0 = \pi r_0^2/\lambda$  — длина Рэлея,  $\lambda$  — центральная длина волны лазера,  $\tau$  — ширина импульса на половине максимума,  $r$  — расстояние от точки наблюдения до оси пучка,  $z$  — расстояние от фокуса до точки наблюдения вдоль оси пучка и  $I_0$  — пиковая интенсивность в фокусе (абсолютная интенсивность).

Выход ионов в фокальном объеме (или сигнал детектора от ионов  $\text{CO}^+$ )

вычислялся на основе формулы (3.23). Рассматривался линейно поляризованный лазерный импульс с центральной длиной волны 1064 нм; его ширина на половине максимума была выбрана равной 100 фс. Такой импульс содержит 28 осцилляций, и поэтому применение формулы (3.23) допустимо, однако в ней необходимо заменить амплитуду поля огибающей импульса.

Вначале численно рассчитывалась вероятность ионизации (или заселенность ионного состояния) ориентированной молекулы, помещенной в пространственно однородный лазерный пучок с пиковым значением амплитудной напряженности  $\tilde{F}_1$ . В каждый момент времени  $t$  вероятность ионизации  $\tilde{P}(\tilde{F}_1, \mathbf{R}_e, \theta, t)$  удовлетворяет балансному уравнению:

$$\frac{d}{dt}\tilde{P}(\tilde{F}_1, \mathbf{R}_e, \theta, t) = W_{\nu m}^{(\text{ac})}(\tilde{F}_1 f_{\text{env}}(t), \mathbf{R}_e, \theta)[1 - \tilde{P}(\tilde{F}_1, \mathbf{R}_e, \theta, t)], \quad (3.26)$$

$$\tilde{P}(\tilde{F}_1, \mathbf{R}_e, \theta, -\infty) = 0.$$

Здесь величина  $\tilde{F}_1$  в случае линейной поляризации связана с пиковой интенсивностью  $I_1$  (в обычных единицах) соотношением

$$\tilde{F}_1 = F_a \sqrt{I_1/I_a},$$

где  $F_a = 5.142 \times 10^9$  В/см и  $I_a = 3.509 \times 10^{16}$  Вт/см<sup>2</sup> — атомные единицы напряженности электрического поля и интенсивности электромагнитного излучения соответственно;

$$f_{\text{env}}(t) = \exp\left[-\frac{2(\ln 2)t^2}{\tau^2}\right].$$

В рассматриваемой задаче требуется вычислять вероятность ионизации по завершении лазерного импульса, которую можно обозначить как

$$P(\tilde{F}_1, \mathbf{R}_e, \theta) \equiv \tilde{P}(\tilde{F}_1, \mathbf{R}_e, \theta, +\infty).$$

В соответствии с (3.26), данную величину можно выразить в квадратурах, получаемых численно:

$$P(\tilde{F}_1, \mathbf{R}_e, \theta) = 1 - \exp\left[-\int_{-\infty}^{+\infty} W_{\nu m}^{(\text{ac})}(\tilde{F}_1 f_{\text{env}}(t), \mathbf{R}_e, \theta) dt\right].$$

Затем вероятность  $P(\tilde{F}_1, \mathbf{R}_e, \theta)$  интегрировалась по фокальному объему.

В соответствии с [145] в пучке (3.25) фокальный объем, в котором интенсивность превосходит заданное значение  $I$ , равен

$$V = \frac{\pi^2 r_0^4}{\lambda} \left( \frac{4}{3} \Xi + \frac{2}{9} \Xi^3 - \frac{4}{3} \operatorname{arctg} \Xi \right),$$

где

$$\Xi(I) = \sqrt{\frac{I_0}{I} - 1}.$$

Поэтому, если начальная концентрация нейтральных молекул СО равнялась  $n_0$ , то выход ориентированных ионов  $\text{CO}^+$  в фокальном объеме пучка (3.25) будет равен

$$\begin{aligned} S_1(I_0, \mathbf{R}_e, \theta) &= n_0 \int_{(I_1 \leq I_0)} P(\tilde{F}_1, \mathbf{R}_e, \theta) dV = \\ &= \frac{\pi^2 n_0 r_0^4}{3\lambda} \int_0^{I_0} \Xi(I_1) [3 + \Xi^2(I_1)] P(\tilde{F}_1, \mathbf{R}_e, \theta) \frac{dI_1}{I_1}. \end{aligned} \quad (3.27)$$

В работе [80] показано, что для типичных двухатомных молекул время установления ориентации во внешнем лазерном поле с пиковой интенсивностью в импульсе  $\sim 10^{14}$  Вт/см<sup>2</sup> составляет порядка нескольких сотен фемтосекунд, и поэтому в условиях решаемой задачи ориентацию иона можно считать совпадающей с ориентацией исходной молекулы.

Для случайно ориентированных линейных молекул величину (3.27) целесообразно усреднить по ориентациям молекулярных осей:

$$S(I_0, R_e) = \frac{1}{2} \int_0^\pi S_1(I_0, \mathbf{R}_e, \theta) \sin \theta d\theta. \quad (3.28)$$

На рисунке 3.4 показан выход ионов  $\text{CO}^+$ , получаемых при ионизации молекул  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ , находившихся в основном колебательном состоянии. Он усреднен по случайным ориентациям молекул СО и является функцией пиковой лазерной

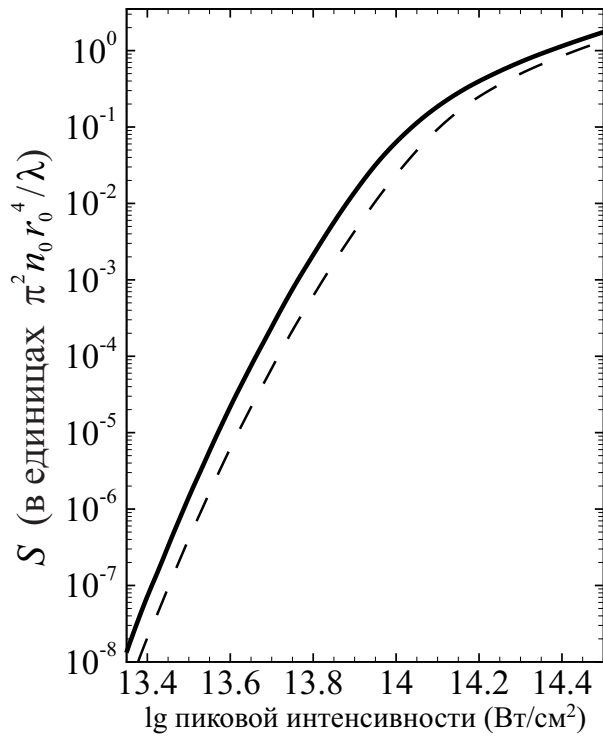


Рис. 3.4.  $S$  — выход ионов  $\text{CO}^+$  в фокальном объеме, усредненный по случайным ориентациям молекул  $\text{CO}$ . Здесь  $r_0$  — наименьший радиус пучка в фокусе,  $\lambda$  — центральная длина волны лазерного излучения,  $n_0$  — начальная концентрация нейтральных молекул  $\text{CO}$ . Сплошные линии — с учетом влияния постоянного дипольного момента, штриховые линии — без учета.

интенсивности в фокусе. Для расчета использована формула (3.28). Отличие результатов, полученных с учетом и без учета влияния постоянного дипольного момента, такое же, как на рисунке 3.3.

Таким образом, для  $\sigma$ -орбиталей влияние постоянного дипольного момента на ионизацию молекул лазерным излучением ближнего ИК диапазона остается существенным даже после усреднения по случайным ориентациям молекул. Это верно и для монохроматического, и для импульсного лазерного излучения.

## Выводы

1. Модификация теории МО-АДК позволяет учитывать влияние различных механизмов, обусловленных внутренними степенями свободы, в том числе колебательного движения ядер, на туннельную ионизацию двухатомных молекул.

2. Постоянные дипольные моменты оказывают различное влияние на туннельную ионизацию полярных молекул: дипольный момент остова влияет на величину структурных факторов, дипольные моменты нейтральной молекулы и ее иона — на зависимость скорости ионизации от ориентации молекулы.
3. Влияние постоянного дипольного момента в переменном поле лазерного излучения не проявляется в многофотонном режиме ионизации полярных молекул, но существенно в туннельном режиме.
4. Влияние постоянного дипольного момента наиболее существенно для туннельной ионизации ориентированных молекул, но остается важным и для хаотически ориентированных двухатомных молекул.

## Заключение

Ниже перечислены основные результаты и выводы.

1. На основе адиабатического приближения учтено влияние наведенного дипольного момента в атоме на туннельную ионизацию. Показано, что для расчета заселенностей мультиплетных состояний атомного иона, помимо возбуждения остова, необходимо также учитывать влияние наведенного дипольного момента. Получено хорошее согласие с результатами численного расчета *ab initio*.
2. Развита метод учета влияния перерассеяния фотоэлектрона на атомном ионе, основанный на классической модели трехшагового сценария, в котором вместо эмпирических формул используются сечения рассеяния фотоэлектрона на ионе, рассчитанные методом сильной связи каналов. С помощью данного метода исследовано влияние перерассеяния на возбуждение иона без изменения главных квантовых чисел. Выявлена высокая чувствительность метода к выбору эмпирической модели рассеяния. Показано, что для рассматриваемых атомов и параметров лазерного излучения учет перерассеяния не приводит к заметному изменению заселенностей мультиплетных состояний в результате ионизации. Тем самым оценены границы применимости классических балансных уравнений в задаче об ионизации атома ультракоротким лазерным импульсом: импульс должен содержать не менее четырех–пяти осцилляций.
3. Показано, что влияние постоянного дипольного момента в поле лазерного излучения не проявляется в многофотонном режиме ионизации полярных молекул, но существенно в туннельном режиме. Продемонстрировано, что влияние постоянного дипольного момента на туннельную ионизацию остается существенным и после усреднения скорости ионизации по случайным ориентациям молекул.

Автор выражает глубокую благодарность Корневу Алексею Станиславовичу за научное руководство при написании диссертации. Также автор выражает благодарность Зону Борису Абрамовичу за важные консультации и соавторство публикаций; Иванову Михаилу Юрьевичу за любезно предоставленную расчетную программу; Фролову Михаилу Владимировичу за сделанные им ценные критические замечания. И наконец, автор выражает благодарность всем прочим, кто так или иначе помог написать диссертацию.



## Приложение А

### Вычисление интеграла перекрытия между электронными состояниями

Чтобы вычислить интеграл перекрытия между электронными состояниями  $I_{fi}^{(e)}$ , входящий в формулу (3.21), удобно представить электронную орбиталь остова  $\psi_e$  как линейную комбинацию примитивных гауссианов,

$$\psi_e(\mathbf{r}) = \sum_{ij} c_{ij} g_{ij}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i).$$

Здесь  $\mathbf{R}_i$  — равновесное положение  $i$ -го ядра в системе координат центра масс,  $c_{ij}$  — коэффициенты, вычисленные программой GAUSSIAN [38].

$$g_{ij}(\mathbf{r}) = x^{n_{xij}} y^{n_{yij}} z^{n_{zij}} \exp[-\xi_{ij}(x^2 + y^2 + z^2)] \quad (\text{A.1})$$

— примитивный гауссиан в декартовой системе координат. Его параметры  $n_{xij}$ ,  $n_{yij}$ ,  $n_{zij}$  и  $\xi_{ij}$  определяются базисным набором. Орбитали нейтральной молекулы  $\psi_e^{(i)}(\mathbf{r})$  и орбиталь ее иона в основном состоянии  $\psi_e^{(f)}(\mathbf{r})$  отличаются только коэффициентами  $c_{ij}$  и положениями ядер  $\mathbf{R}_i$ . Следовательно, достаточно получить выражение для интеграла перекрытия между двумя примитивными гауссианами молекулы и ее иона, зависящими от координат разных ядер.

Примитивный гауссиан (A.1) имеет важное свойство: произведение двух данных примитивных гауссианов есть конечная линейная комбинация других примитивных гауссианов. Показатели их экспонент зависят от тех же самых множителей  $\xi$ , что и исходные гауссианы, а также от координаты общего центра  $\mathbf{R}$  и относительной координаты. Однако показатели степеней координат перед экспонентами будут другими. Это утверждение следует из свойств экспоненты и биномиального разложения. В частности,

$$\exp[-\xi_1(\mathbf{r} - \mathbf{R}_1)^2] \exp[-\xi_2(\mathbf{r} - \mathbf{R}_2)^2] = \exp[-\xi(\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2)^2] \exp[-\Xi(\mathbf{r} - \mathbf{R})^2],$$

где

$$\Xi = \xi_1 + \xi_2, \quad \xi = \xi_1 \xi_2 / \Xi, \quad \mathbf{R} = (\xi_1 \mathbf{R}_1 + \xi_2 \mathbf{R}_2) / \Xi.$$

На основе сказанного выше получается аналитическое выражение для интеграла перекрытия между двумя примитивными гауссианами:

$$\int g_{i'j'}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{i'}) g_{ij}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) d^3r = \left(\frac{\pi}{\Xi}\right)^{3/2} \exp[-\xi(\mathbf{R}_{i'} - \mathbf{R}_i)^2] \times \\ \times S(\Xi; X_1, n_{xi'j'}; X_2, n_{xij}) S(\Xi; Y_1, n_{yi'j'}; Y_2, n_{yij}) S(\Xi; Z_1, n_{zi'j'}; Z_2, n_{zij}). \quad (\text{A.2})$$

Здесь

$$\Xi = \xi_{i'j'} + \xi_{ij}, \quad \xi = \xi_{i'j'} \xi_{ij} / \Xi, \quad \mathbf{R} = (\xi_{i'j'} \mathbf{R}_{i'} + \xi_{ij} \mathbf{R}_i) / \Xi, \\ \{X_1, Y_1, Z_1\} = \mathbf{R} \xi_{ij} / \Xi, \quad \{X_2, Y_2, Z_2\} = -\mathbf{R} \xi_{i'j'} / \Xi, \\ S(\Xi; V_1, l_1; V_2, l_2) = \sum_{n_1, n_2=0, 1, \dots} (q-1)!! \binom{l_1}{n_1} \binom{l_2}{n_2} \frac{V_1^{n_1} V_2^{n_2}}{(2\Xi)^{q/2}}. \quad (\text{A.3})$$

В выражении (A.3) в сумму входят только неотрицательные значения

$$q = l_1 + l_2 - n_1 - n_2.$$

Также в (A.3) введено стандартное обозначение для биномиальных коэффициентов. Формула (A.2) получена с использованием интеграла Пуассона:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} x^{2k} e^{-x^2} dx = (2k-1)!! \sqrt{\pi} / 2^k, \quad k = 0, 1, \dots$$

Аналитический вид интеграла перекрытия  $I_{fi}^{(e)}$  представляет собой конечную линейную комбинацию интегралов (A.2) с коэффициентами  $c_{i'j'} c_{ij}$ . Здесь он не приводится. Его численное значение для молекулы CO  $I_{fi}^{(e)} = 0.902$ .

## Приложение Б

### Вывод формул (2.27)–(2.34)

При выводе данных формул необходимо сначала рассмотреть задачу в трехмерной цилиндрической системе координат, а затем перейти к двумерной декартовой системе координат, как это описано в разделе 2.6. Дальнейшее изложение основано на работе [116].

При получении формулы (2.2) производилось интегрирование *плотности* вероятности распределения радиального импульса ионизируемого электрона  $p_\rho$ , или, что то же самое,  $v_{0\rho}$  (используются атомные единицы). Эта плотность вероятности отличается от (2.2) множителем

$$f_1(v_{0\rho}, m) = C_1 v_{0\rho}^{2|m|} \exp \left[ -\frac{v_{0\rho}^2 \kappa}{|F(t_0)|} \right], \quad (\text{Б.1})$$

где  $C_1$  — нормировочный коэффициент. В работе [116] утверждается, что для получения плотности вероятности распределения  $r_{0\rho}$  следует извлечь корень из (Б.1), совершить преобразование Фурье и затем возвести в квадрат (в случае  $|m| = 1$  получается мнимая величина, которую необходимо возвести в квадрат по модулю). После указанных преобразований получается следующее выражение:

$$f_2(r_{0\rho}, m) = \tilde{C}_2 r_{0\rho}^{2|m|} \exp \left[ -\frac{r_{0\rho}^2 |F(t_0)|}{\kappa} \right]. \quad (\text{Б.2})$$

При переходе к двумерной декартовой системе координат выражения (Б.1) и (Б.2) необходимо умножить на модуль якобиана преобразования, равный в каждом случае соответствующей радиальной координате. Поскольку  $v_{0y}$  всегда неотрицательна (см. раздел 2.6), для нее получается следующее выражение:

$$f_1(v_{0y}, m) = \begin{cases} C_1 v_{0y}^{2|m|+1} \exp \left[ -\frac{v_{0y}^2 \kappa}{|F(t_0)|} \right], & \text{если } v_{0y} \geq 0; \\ 0, & \text{если } v_{0y} < 0. \end{cases} \quad (\text{Б.3})$$

$r_{0y}$  с равной вероятностью может быть положительной и отрицательной, причем

$r_{0y} dr_{0y} = \pm r_{0\rho}(\pm dr_{0\rho}) = r_{0\rho} dr_{0\rho}$ , поэтому для плотности вероятности распределения величины  $r_{0y}$  получается следующее выражение:

$$f_2(r_{0y}, m) = C_2 |r_{0y}|^{2|m|+1} \exp \left[ -\frac{r_{0y}^2 |F(t_0)|}{\kappa} \right]. \quad (\text{Б.4})$$

Здесь  $C_2 = \tilde{C}_2/2$  — новая нормировочная константа.

После введения электрической силы, как это описано в разделе 2.6, формулы (Б.3) и (Б.4) принимают вид (2.28) и (2.29).

Далее необходимо исследовать распределения величин  $r_{0x}$  и  $v_{0x}$  ( $x$  — переобозначенная ось  $z$  цилиндрической системы координат). В случае если рассматривается туннельная ионизация, то  $\tilde{r}_{0x}$  (наиболее вероятное значение величины  $r_{0x}$ ) — это классическая точка поворота, определяемая из уравнения

$$-Z/|\tilde{r}_{0x}| - |F(t_0)||\tilde{r}_{0x}| = -I_p \quad (\text{знак } \tilde{r}_{0x} \text{ противоположен знаку } F(t_0)).$$

Его решение имеет вид:

$$\tilde{r}_{0x} = \pm \frac{I_p + \sqrt{I_p^2 - 4|F(t_0)|Z}}{2|F(t_0)|} \quad (\text{знак } \tilde{r}_{0x} \text{ противоположен знаку } F(t_0)). \quad (\text{Б.5})$$

В случае надбарьерной ионизации (дискриминант  $D = I_p^2 - 4|F(t_0)|Z < 0$ )  $\tilde{r}_{0x}$  соответствует вершине барьера. Необходимо взять производную потенциальной энергии по  $r_{0x}$  и приравнять ее нулю. Получается следующее выражение:

$$\tilde{r}_{0x} = \pm \sqrt{\frac{Z}{|F(t_0)|}} \quad (\text{знак } \tilde{r}_{0x} \text{ противоположен знаку } F(t_0)). \quad (\text{Б.6})$$

Наиболее вероятное значение величины  $v_{0x}$  в случае туннельной ионизации определяется равенством

$$\tilde{v}_{0x} = 0. \quad (\text{Б.7})$$

В случае надбарьерной ионизации  $\tilde{v}_{0x}$  — ненулевое и определяется из закона сохранения энергии. Классическая кинетическая энергия  $T = E - U$ , где полная энергия  $E = -I_p$  (потенциалу ионизации, взятому с противоположным знаком),

а потенциальная энергия  $U = -Z/|\tilde{r}_{0x}| - |F(t_0)||\tilde{r}_{0x}|$ . После подстановки  $\tilde{r}_{0x}$ , определяемой формулой (Б.6), получаются следующие выражения:

$$T = 2\sqrt{Z|F(t_0)|} - I_p, \quad \tilde{v}_{0x} = \pm\sqrt{2T} \quad (\text{знак } \tilde{v}_{0x} \text{ противоположен знаку } F(t_0)). \quad (\text{Б.8})$$

После определения  $\tilde{r}_{0x}$  и  $\tilde{v}_{0x}$  необходимо найти характерную ширину распределений величин  $r_{0x}$  и  $v_{0x}$ . Если рассматривать туннельную ионизацию далеко от вершины барьера, то, следуя [116], необходимо решить уравнение Шредингера для атома под воздействием постоянного поля с напряженностью  $F(t_0)$ . Поскольку точка  $\tilde{r}_{0x}$  расположена достаточно далеко от ядра, можно пренебречь кулоновским полем остова и учитывать только внешнее поле, потенциальная энергия которого имеет треугольную форму. Тогда волновая функция электрона, полученная из решения уравнения Шредингера, вблизи точки  $\tilde{r}_{0x}$  пропорциональна функции Эйри:  $\psi(r_{0x}) \sim \text{Ai}[(2|F(t_0)|)^{1/3}(|r_{0x}| - |\tilde{r}_{0x}|)]$ . Поэтому можно считать, что характерная ширина распределения величины  $r_{0x}$  равна  $(2|F(t_0)|)^{-1/3}$ , а для величины  $v_{0x}$ , соответственно,  $(2|F(t_0)|)^{1/3}$ .

Однако в задаче об ионизации неона и ксенона, рассмотренной в главе 2, возможна ионизация вблизи вершины барьера и даже над барьером. Поэтому пренебрегать кулоновским полем остова при решении уравнения Шредингера не следует. Чтобы частично учесть поле остова, использовалась следующая модель: потенциал вблизи точки поворота считался треугольным, но угол наклона соответствовал *касательной* к кривой настоящего потенциала. Этот угол стремится к нулю по мере приближения к вершине барьера, что означает нулевую ширину распределения величины  $v_{0x}$  и бесконечно большую — для величины  $r_{0x}$ . Чтобы избежать этого, было принято, что угол наклона, а вместе с ним и ширина распределения, перестают зависеть от поля остова начиная с определенного значения напряженности:

$$\sigma(t_0) = \begin{cases} (2|F(t_0)| - 2Z/\tilde{r}_{0x}^2)^{1/3}, & \text{если } |F(t_0)| \leq 2I_p^2/(9Z); \\ |F(t_0)|^{1/3}, & \text{если } |F(t_0)| > 2I_p^2/(9Z). \end{cases} \quad (\text{Б.9})$$

Разграничивающее значение напряженности поля  $|F(t_0)| = 2I_p^2/(9Z)$  подобрано таким образом, чтобы функция  $\sigma(t_0)$  была непрерывной.

Если заменить в формулах (Б.5)–(Б.9) напряженность поля на силу, а затем объединить формулы (Б.5) и (Б.6), (Б.7) и (Б.8), то получатся формулы (2.32)–(2.34). Они определяют ширины и максимумы гауссовых распределений величин  $v_{0x}$  и  $r_{0x}$ , даваемых формулами (2.30) и (2.31). Выражение (2.27) объединяет распределения всех четырех величин  $v_{0y}$ ,  $r_{0y}$ ,  $v_{0x}$  и  $r_{0x}$ .

## Приложение В

### Обоснование и пояснение формул (2.50) и (2.51)

Учитывая формулы, приведенные в описании трех шагов процесса перерассеяния в разделе 2.6, можно записать:

$$A_{J_i, M_i \rightarrow J_f, M_f}(t) = \sum_{|m|} \int_{-\infty}^t dt_0 \iiint_{-\infty}^{\infty} dr_{0x} dr_{0y} dv_{0x} dv_{0y} P_{6,0,0}(t_0) \times \\ \times W_{J_i, M_i, |m|}(t_0) f(r_{0x}, r_{0y}, v_{0x}, v_{0y}, m) w(t_c) \delta(t - t_c). \quad (\text{B.1})$$

Здесь функция  $w(t_c)$  определяет вероятность возбуждения при перерассеянии электрона, и умножение ее на  $\delta(t - t_c)$  дает скорость возбуждения в рамках модели мгновенных столкновений. Остальные переменные и функции, входящие в формулу (B.1), были объяснены в разделе 2.6.

Момент перерассеяния  $t_c$  зависит от всех начальных условий:  $t_c = t_c(t_0, r_{0x}, r_{0y}, v_{0x}, v_{0y})$ . Поэтому дельта-функция позволяет легко вычислить *любой* из пяти интегралов. Для этого достаточно воспользоваться известной формулой

$$\delta[g(x)] = \sum_j \frac{\delta(x - x_j)}{\left| \frac{dg(x)}{dx} \right|_{x=x_j}}, \quad (\text{B.2})$$

где  $x_j$  —  $j$ -й нуль функции  $g(x)$ . В данном случае, однако, обычная производная функции  $g(x)$  заменяется на частную.

Из пяти интегралов был выбран интеграл по  $t_0$ . Для его вычисления необходимо найти нули соответствующей функции, лежащие в области интегрирования  $(-\infty, t]$ , т. е. решить систему (2.51) относительно  $t_0$  при заданных  $t$ ,  $r_{0x}$ ,  $r_{0y}$ ,  $v_{0x}$  и  $v_{0y}$ . Затем, имея решения  $\tilde{t}_0^{(j)}$ , рассчитывается интеграл по  $t_0$  с использованием формулы (B.2), и выражение (B.1) принимает вид (2.50).

Следует кратко изложить метод практического расчета по формулам (2.50) и (2.51). Был взят ряд значений времени  $t_0$ , разделенных одинаковыми заданными промежутками  $\Delta t_0$ . Затем для каждой пары соседних значений  $t_0^{(k)}$  и

$t_0^{(k+1)}$  была решена система уравнений движения (2.36) и получены моменты перерассеяния  $t_c^{(k)}$  и  $t_c^{(k+1)}$ . Очевидно, что для момента времени  $t = t_c^{(k)}$  одним из решений системы (2.51) будет являться  $t_0^{(k)}$ , и значения  $\tilde{t}_0^{(j)} = t_0^{(k)}$  и  $t_c = t_c^{(k)}$  следует подставить в формулу (2.50). Аналогично, для момента времени  $t = t_c^{(k+1)}$  в формулу (2.50) следует подставить значения  $t_0^{(k+1)}$  и  $t_c^{(k+1)}$ . На этом основании считалось, что для любого момента  $t$  из короткого промежутка  $(t_c^{(k)}, t_c^{(k+1)})$  (или из промежутка  $(t_c^{(k+1)}, t_c^{(k)})$ , если  $t_c^{(k)} > t_c^{(k+1)}$ ) подынтегральное выражение (кроме производной) в (2.50) равно среднему от своих значений, принимаемых на концах промежутка.

Производная в (2.50) в момент  $t$  из вышеуказанного промежутка вычислялась по приближенной конечно-разностной формуле

$$\left| \frac{\partial t_c}{\partial t_0} \right|^{-1} = \left| \frac{t_c^{(k+1)} - t_c^{(k)}}{t_0^{(k+1)} - t_0^{(k)}} \right|^{-1} = \frac{\Delta t_0}{|t_c^{(k+1)} - t_c^{(k)}|}.$$

Поскольку производная частная, то набор начальных условий  $r_{0x}$ ,  $r_{0y}$ ,  $v_{0x}$  и  $v_{0y}$  для уравнений (2.36), определяющий семейство классических траекторий, должен быть одинаковым для  $t_0^{(k)}$  и  $t_0^{(k+1)}$ , для  $t_0^{(k+1)}$  и  $t_0^{(k+2)}$  и т. д.

После вычисления всего подынтегрального выражения были произведены суммирование и интегрирование, которые, естественно, в расчетах также заменялись конечными суммами. Вместо суммирования по  $j$  фактически выполнялось суммирование по  $k$ . В итоге для получения функций  $A_{J_i, M_i \rightarrow J_f, M_f}(t)$  были просуммированы 60, 3, 4, 25 и 50 значений  $t_0$ ,  $r_{0x}$ ,  $r_{0y}$ ,  $v_{0x}$  и  $v_{0y}$  соответственно.



## Список литературы

1. Krausz, F. Attosecond physics / F. Krausz, M. Ivanov // Rev. Mod. Phys. — 2009. — Vol. 81. — P. 163–234.
2. Goulielmakis, E. Real-time observation of valence electron motion / E. Goulielmakis [et al.] // Nature. — 2010. — Vol. 466. — P. 739–743.
3. Greenman, L. Implementation of the time-dependent configuration-interaction singles method for atomic strong-field processes / L. Greenman [et al.] // Phys. Rev. A. — 2010. — Vol. 82. — P. 023406 (12 pp.).
4. Santra, R. Theory of attosecond transient absorption spectroscopy of strong-field-generated ions / R. Santra [et al.] // Phys. Rev. A. — 2011. — Vol. 83. — P. 033405 (9 pp.).
5. Pabst, S. Decoherence in Attosecond Photoionization / S. Pabst [et al.] // Phys. Rev. Lett. — 2011. — Vol. 106. — P. 053003 (4 pp.).
6. Albeck, Y. Intense field double detachment of atomic versus molecular anions / Y. Albeck [et al.] // Phys. Rev. A. — 2015. — Vol. 92. — P. 061401(R) (6 pp.).
7. Bandrauk, A. D. Molecules in laser fields / ed. by A. D. Bandrauk. — New York : M. Dekker, 1994. — 446 p.
8. Becker, W. Theories of photoelectron correlation in laser-driven multiple atomic ionization / W. Becker [et al.] // Rev. Mod. Phys. — 2012. — Vol. 84. — P. 1011–1044.
9. Di Piazza, A. Extremely high-intensity laser interactions with fundamental quantum systems / A. Di Piazza [et al.] // Rev. Mod. Phys. — 2012. — Vol. 84. — P. 1177–1228.
10. Akagi, H. Isotope-selective ionization utilizing molecular alignment and non-resonant multiphoton ionization / H. Akagi [et al.] // Appl. Phys. B. — 2012. — Vol. 109. — P. 75–80.
11. Kornev, A. S. Keldysh theory in a few-cycle laser pulse, inelastic tunneling and Stark shift: comparison with *ab initio* calculation / A. S. Kornev, I. M. Semile-

- tov, B. A. Zon // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. — 2014. — Vol. 47. — P. 204026 (7 pp.).
12. Корнев, А. С. Возбуждение дублетных термов при ионизации атомов благородных газов коротким лазерным импульсом / А. С. Корнев, И. М. Семилетов // Вестн. Воронеж. гос. ун-та. Сер. Физика. Математика. — 2015. — № 2. — С. 26–39.
  13. Kornev, A. S. The influence of a permanent dipole moment on the tunnelling ionization of a CO molecule / A. S. Kornev, I. M. Semiletov, B. A. Zon // Laser Phys. — 2016. — Vol. 26. — P. 055302 (8 pp.).
  14. Kornev, A. S. Keldysh Theory of Tunnel Ionization of a Complex Atom by a Few-Cycle Laser Pulse / A. S. Kornev, I. M. Semiletov, B. A. Zon // Book of Abstracts of the 22nd Annual International Laser Physics Workshop (LPHYS'13), Prague, Czech Republic, July 15–19, 2013. — P. 73 (1 p.).
  15. Зон, Б. А. Теория Келдыша для туннельной ионизации атома малопериодным лазерным импульсом / Б. А. Зон, А. С. Корнев, И. М. Семилетов // Сборник тезисов докладов XX конференции по фундаментальной атомной спектроскопии (ФАС-XX), Воронеж, 23–27 сентября 2013. — С. 243–244.
  16. Kornev, A. S. Many-Body Theory of Tunneling Ionization of a Complex Atom by a Few-Cycle Laser Pulse / A. S. Kornev, I. M. Semiletov, B. A. Zon // Book of Abstracts of the 24th Annual International Laser Physics Workshop (LPHYS'15), Shanghai, China, August 21–25, 2015. — P. P.S2.9 (1 p.). — Номер страницы указан для доступа по эл. адресу <http://www.lasphys.com/workshops/lasphys15/program-poster-session> (дата обращения: 13.09.2016).
  17. Kornev, A. S. Influence of Permanent Dipole Moment on Tunnelling Ionization of a CO Molecule / A. S. Kornev, I. M. Semiletov, B. A. Zon // Book of Abstracts of the 25th Annual International Laser Physics Workshop (LPHYS'16), Yerevan, Republic of Armenia, July 11–15, 2016. — P. S2.3.2 (1 p.). — Номер страницы указан для доступа по эл. адресу

- <http://www.lasphys.com/workshops/lasphys16/program-seminar-2> (дата обращения: 13.09.2016).
18. Аммосов, М. В. Туннельная ионизация сложных атомов и атомарных ионов в переменном электромагнитном поле / М. В. Аммосов, Н. Б. Делоне, В. П. Крайнов // ЖЭТФ. — 1986. — Т. 91, вып. 6. — С. 2008–2013.
  19. Переломов, А. М. Ионизация атомов в переменном электрическом поле / А. М. Переломов, В. С. Попов, М. В. Терентьев // ЖЭТФ. — 1966. — Т. 50, вып. 5. — С. 1393–1409.
  20. Bates, D. R. The Calculation of the Absolute Strengths of Spectral Lines / D. R. Bates, A. Damgaard // Phil. Trans. R. Soc. Lond. A. — 1949. — Vol. 242, Iss. 842. — P. 101–122.
  21. Бете, Г. Квантовая механика атомов с одним и двумя электронами : пер. с англ. / Г. Бете, Э. Солпитер. — М. : Физматгиз, 1960. — 565 с.
  22. Шифф, Л. Квантовая механика : пер. с англ. / Л. Шифф. — 2-е изд. — М. : Изд-во иностр. лит., 1959. — 475 с.
  23. Seaton, M. J. The Quantum Defect Method / M. J. Seaton // Mon. Not. R. Astron. Soc. — 1958. — Vol. 118, Iss. 5. — P. 504–518.
  24. Радциг, А. А. Параметры атомов и атомных ионов : справочник / А. А. Радциг, Б. М. Смирнов. — 2-е изд. — М. : Энергоатомиздат, 1986. — 344 с.
  25. Lanczos, C. Zur Intensitätsschwächung der Spektrallinien in hohen elektrischen Feldern / C. Lanczos // Z. Phys. — 1931. — Bd. 68. — S. 204–232.
  26. Смирнов, Б. М. Разрушение атомных частиц электрическим полем и электронным ударом / Б. М. Смирнов, М. И. Чибисов // ЖЭТФ. — 1965. — Т. 49, вып. 3. — С. 841–856.
  27. Демков, Ю. Н. Распад и поляризуемость отрицательного иона в электрическом поле / Ю. Н. Демков, Г. Ф. Друкарев // ЖЭТФ. — 1964. — Т. 47, вып. 3. — С. 918–924.
  28. Berson, I. J. Multiphoton ionization and stimulated bremsstrahlung radiation

- in the case of short-range potentials / I. J. Berson // J. Phys. B: At. Mol. Phys. — 1975. — Vol. 8. — P. 3078–3088.
29. Damburg, R. J. An asymptotic approach to the Stark effect for the hydrogen atom / R. J. Damburg, V. V. Kolosov // J. Phys. B: At. Mol. Phys. — 1978. — Vol. 11. — P. 1921–1930.
  30. Манakov, N. L. Interaction of laser radiation with a negative ion in the presence of a strong static electric field / N. L. Manakov [et al.] // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. — 2000. — Vol. 33. — P. R141–R214.
  31. Фабрикант, И. И. Рассеяние электронов на атомах и фотоотщепление отрицательных ионов в однородном электрическом поле / И. И. Фабрикант // ЖЭТФ. — 1982. — Т. 83, вып. 5. — С. 1675–1684.
  32. Du, N.-Y. Electric-field effects on  $H^-$  photodetachment with excitation of  $H$  ( $n = 2$ ) / N.-Y. Du, I. I. Fabrikant, A. F. Starace // Phys. Rev. A. — 1993. — Vol. 48. — P. 2968–2979.
  33. Fabrikant, I. I. Photodetachment from the  $S^-$  and  $Cl^-$  ions in a static electric field and low-energy electron scattering by  $S$  and  $Cl$  atoms / I. I. Fabrikant // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. — 1994. — Vol. 27. — P. 4545–4557.
  34. Bao, M.-Q. Final-state-interaction effects on one- and two-photon detachment of  $H^-$  in the presence of a static electric field / M.-Q. Bao, I. I. Fabrikant, A. F. Starace // Phys. Rev. A. — 1998. — Vol. 58. — P. 411–425.
  35. Зон, Б. А. Туннельная ионизация ридберговских молекул / Б. А. Зон // ЖЭТФ. — 1997. — Т. 112, вып. 1. — С. 115–127.
  36. Tong, X. M. Theory of molecular tunneling ionization / X. M. Tong, Z. X. Zhao, C. D. Lin // Phys. Rev. A. — 2002. — Vol. 66. — P. 033402 (11 pp.).
  37. Zhao, S.-F. Determination of structure parameters in strong-field tunneling ionization theory of molecules / S.-F. Zhao [et al.] // Phys. Rev. A. — 2010. — Vol. 81. — P. 033423 (11 pp.).
  38. Frisch, M. J. Gaussian 09 [Электронный ресурс] / M. J. Frisch [et al.]. — Wallingford CT : Gaussian, 2009. — Компьют. прогр. — Режим доступа:

- <http://www.gaussian.com> (дата обращения: 15.04.2016).
39. Fabrikant, I. I. Semiclassical propagation method for tunneling ionization / I. I. Fabrikant, G. A. Gallup // *Phys. Rev. A.* — 2009. — Vol. 79. — P. 013406 (9 pp.).
  40. Gallup, G. A. Semiclassical complex-time method for tunneling ionization: Molecular suppression and orientational dependence / G. A. Gallup, I. I. Fabrikant // *Phys. Rev. A.* — 2010. — Vol. 81. — P. 033417 (10 pp.).
  41. Tolstikhin, O. I. Theory of tunneling ionization of molecules: Weak-field asymptotics including dipole effects / O. I. Tolstikhin, T. Morishita, L. B. Madsen // *Phys. Rev. A.* — 2011. — Vol. 84. — P. 053423 (17 pp.).
  42. Madsen, L. B. Application of the weak-field asymptotic theory to the analysis of tunneling ionization of linear molecules / L. B. Madsen, O. I. Tolstikhin, T. Morishita // *Phys. Rev. A.* — 2012. — Vol. 85. — P. 053404 (12 pp.).
  43. Madsen, L. B. Structure factors for tunneling ionization rates of molecules / L. B. Madsen [et al.] // *Phys. Rev. A.* — 2013. — Vol. 87. — P. 013406 (10 pp.).
  44. Madsen, L. B. Application of the weak-field asymptotic theory to tunneling ionization of H<sub>2</sub>O / L. B. Madsen [et al.] // *Phys. Rev. A.* — 2014. — Vol. 89. — P. 033412 (6 pp.).
  45. Aidas, K. Dalton [Электронный ресурс] / K. Aidas [et al.]. — Компьютер. прогр. — Режим доступа: <http://www.daltonprogram.org> (дата обращения: 15.04.2016). — См. также: The Dalton quantum chemistry program system [Текст] / K. Aidas [et al.]. *WIREs Comput. Mol. Sci.* 2014. Vol. 4. P. 269–284.
  46. Борзунов, С. В. Распад отрицательного молекулярного иона в постоянном электрическом поле / С. В. Борзунов [и др.] // *ЖЭТФ.* — 2011. — Т. 139, вып. 5. — С. 835–855.
  47. Born, M. Beweis des Adiabatenatzes / M. Born, V. Fock // *Z. Phys.* — 1928. — Bd. 51. — S. 165–180.
  48. Соловьев, Е. А. Неадиабатические переходы в атомных столкновениях / Е. А. Соловьев // *УФН.* — 1989. — Т. 157, вып. 3. — С. 437–476.

49. Ландау, Л. Д., Лифшиц, Е. М. Теоретическая физика : учеб. пособие для вузов. В 10 т. Т. 3. Квантовая механика (нерелятивистская теория) / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц ; под ред. Л. П. Питаевского. — 5-е изд., стереот. — М. : Физматлит, 2002. — 808 с.
50. Jansen, S. Bounds for the adiabatic approximation with applications to quantum computation / S. Jansen, M.-B. Ruskai, R. Seiler // J. Math. Phys. — 2007. — Vol. 48. — P. 102111 (15 pp.).
51. Cheung, D. Improved error bounds for the adiabatic approximation / D. Cheung, P. Høyer, N. Wiebe // J. Phys. A: Math. Theor. — 2011. — Vol. 44. — P. 415302 (29 pp.).
52. Келдыш, Л. В. Ионизация в поле сильной электромагнитной волны / Л. В. Келдыш // ЖЭТФ. — 1964. — Т. 47, вып. 5. — С. 1945–1957.
53. Gordon, W. Der Comptoneffekt nach der Schrödingerschen Theorie / W. Gordon // Z. Phys. — 1926. — Bd. 40. — S. 117–133.
54. Wolkow, D. M. Über eine Klasse von Lösungen der Diracschen Gleichung / D. M. Wolkow // Z. Phys. — 1935. — Bd. 94. — S. 250–260.
55. Попов, В. С. Туннельная и многофотонная ионизация атомов и ионов в сильном лазерном поле (теория Келдыша) / В. С. Попов // УФН. — 2004. — Т. 174, вып. 9. — С. 921–951.
56. Делоне, Н. Б. Туннельная и надбарьерная ионизация атомов и ионов в поле лазерного излучения / Н. Б. Делоне, В. П. Крайнов // УФН. — 1998. — Т. 168, вып. 5. — С. 531–549.
57. Popruzhenko, S. V. Keldysh theory of strong field ionization: history, applications, difficulties and perspectives / S. V. Popruzhenko // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. — 2014. — Vol. 47. — P. 204001 (35 pp.).
58. Карнаков, Б. М. Современное развитие теории нелинейной ионизации атомов и ионов / Б. М. Карнаков [и др.] // УФН. — 2015. — Т. 185, вып. 1. — С. 3–34.
59. Tolstikhin, O. I. Adiabatic theory of ionization of atoms by intense laser pulses:

- One-dimensional zero-range-potential model / O. I. Tolstikhin, T. Morishita, Sh. Watanabe // *Phys. Rev. A.* — 2010. — Vol. 81. — P. 033415 (27 pp.).
60. Tolstikhin, O. I. Adiabatic theory of ionization by intense laser pulses: Finite-range potentials / O. I. Tolstikhin, T. Morishita // *Phys. Rev. A.* — 2012. — Vol. 86. — P. 043417 (25 pp.).
61. Yergeau, F. Multiple ionisation of rare-gas atoms by an intense CO<sub>2</sub> laser ( $10^{14}$  W cm<sup>-2</sup>) / F. Yergeau, S. L. Chin, P. Lavigne // *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* — 1987. — Vol. 20. — P. 723–740.
62. Fittinghoff, D. N. Observation of nonsequential double ionization of helium with optical tunneling / D. N. Fittinghoff [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* — 1992. — Vol. 69. — P. 2642–2645.
63. Bryan, W. A. Atomic excitation during recollision-free ultrafast multi-electron tunnel ionization / W. A. Bryan [et al.] // *Nature Phys.* — 2006. — Vol. 2. — P. 379–383.
64. Holmegaard, L. Photoelectron angular distributions from strong-field ionization of oriented molecules / L. Holmegaard [et al.] // *Nature Phys.* — 2010. — Vol. 6. — P. 428–432.
65. Talebpour, A. Non-sequential and sequential double ionization of NO in an intense femtosecond Ti:sapphire laser pulse / A. Talebpour, S. Larochelle, S. L. Chin // *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* — 1997. — Vol. 30. — P. L245–L250.
66. Carlson, T. A. Double Electron Ejection Resulting from Photo-Ionization in the Outermost Shell of He, Ne, and Ar, and Its Relationship to Electron Correlation / T. A. Carlson // *Phys. Rev.* — 1967. — Vol. 156. — P. 142–149.
67. Зон, Б. А. Туннельная ионизация атомов с возбуждением остова / Б. А. Зон // *ЖЭТФ.* — 2000. — Т. 118, вып. 5. — С. 1041–1047.
68. Kornev, A. S. Kinetics of multiple ionization of rare-gas atoms in a circularly polarized laser field / A. S. Kornev, E. B. Tulenko, B. A. Zon // *Phys. Rev. A.* — 2003. — Vol. 68. — P. 043414 (9 pp.).

69. Tolstikhin, O. I. Weak-field asymptotic theory of tunneling ionization in many-electron atomic and molecular systems / O. I. Tolstikhin, L. B. Madsen, T. Morishita // *Phys. Rev. A.* — 2014. — Vol. 89. — P. 013421 (15 pp.).
70. Taïeb, R. Photoelectron Spectra from Multiple Ionization of Atoms in Ultra-Intense Laser Pulses / R. Taïeb, V. Vénier, A. Maquet // *Phys. Rev. Lett.* — 2001. — Vol. 87. — P. 053002 (4 pp.).
71. Gubbini, E. Core Relaxation in Atomic Ultrastrong Laser Field Ionization / E. Gubbini [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* — 2005. — Vol. 94. — P. 053602 (4 pp.).
72. Kulander, K. C. Laser-assisted inelastic rescattering during above-threshold ionization / K. C. Kulander, J. Cooper, K. J. Schafer // *Phys. Rev. A.* — 1995. — Vol. 51. — P. 561–568.
73. Kramida, A. NIST Atomic Spectra Database [Электронный ресурс] / A. Kramida [et al.]. — Ver. 5.3. — Gaithersburg MD : National Institute of Standards and Technology, 2015. — Режим доступа: <http://physics.nist.gov/asd> (дата обращения: 06.04.2016).
74. Kornev, A. S. Ne<sup>+</sup> and Ne<sup>2+</sup> ion formation in circularly polarized laser fields: Comparison between theory and experiment / A. S. Kornev, E. B. Tulenko, B. A. Zon // *Phys. Rev. A.* — 2004. — Vol. 69. — P. 065401 (2 pp.).
75. Bryan, W. A. Geometry- and diffraction-independent ionization probabilities in intense laser fields: Probing atomic ionization mechanisms with effective intensity matching / W. A. Bryan [et al.] // *Phys. Rev. A.* — 2006. — Vol. 73. — P. 013407 (10 pp.).
76. Kornev, A. S. Keldysh theory of tunnel ionization of an atom in a few-cycle laser pulse field / A. S. Kornev, B. A. Zon // *Phys. Rev. A.* — 2012. — Vol. 85. — P. 035402 (3 pp.).
77. Далидчик, Ф. И. Многофононные туннельные процессы в однородном электрическом поле / Ф. И. Далидчик // *ЖЭТФ.* — 1978. — Т. 74, вып. 2. — С. 472–482.
78. Tolstikhin, O. I. Effect of nuclear motion on tunneling ionization rates of mole-



- cules / O. I. Tolstikhin, H. J. Wörner, T. Morishita // *Phys. Rev. A.* — 2013. — Vol. 87. — P. 041401(R) (4 pp.).
79. Kornev, A. S. Anti-Stokes-enhanced tunneling ionization of molecules / A. S. Kornev, B. A. Zon // *Phys. Rev. A.* — 2012. — Vol. 86. — P. 043401 (9 pp.).
80. Kornev, A. S. Anti-Stokes-enhanced tunnelling ionization of polar molecules / A. S. Kornev, B. A. Zon // *Laser Phys.* — 2014. — Vol. 24. — P. 115302 (11 pp.).
81. Mendez, C. R. Strong-field short-pulse ionization of the molecular hydrogen ion / C. R. Mendez [et al.] // *Laser Phys. Lett.* — 2004. — Vol. 1. — P. 25–31.
82. Picón, A. Enhancement of Vibrational Excitation and Dissociation of  $H_2^+$  in Infrared Laser Pulses / A. Picón, A. Jaroń-Becker, A. Becker // *Phys. Rev. Lett.* — 2012. — Vol. 109. — P. 163002 (5 pp.).
83. Fischer, M. Molecular rotation in strong-field ionization / M. Fischer [et al.] // *Phys. Rev. A.* — 2012. — Vol. 86. — P. 053821 (4 pp.).
84. Kling, N. G. Charge asymmetric dissociation of a  $CO^+$  molecular-ion beam induced by strong laser fields / N. G. Kling [et al.] // *Phys. Rev. A.* — 2013. — Vol. 87. — P. 013418 (7 pp.).
85. Lefebvre, C. Electron-nuclear dynamics of the one-electron nonlinear polyatomic molecule  $H_3^{2+}$  in ultrashort intense laser pulses / C. Lefebvre [et al.] // *Phys. Rev. A.* — 2014. — Vol. 89. — P. 023403 (12 pp.).
86. Tolstikhin, O. I. Retardation Effects and the Born-Oppenheimer Approximation: Theory of Tunneling Ionization of Molecules Revisited / O. I. Tolstikhin, L. B. Madsen // *Phys. Rev. Lett.* — 2013. — Vol. 111. — P. 153003 (5 pp.).
87. Svensmark, J. Coulomb and dipole effects in tunneling ionization of molecules including nuclear motion / J. Svensmark, O. I. Tolstikhin, L. B. Madsen // *Phys. Rev. A.* — 2015. — Vol. 91. — P. 013408 (13 pp.).
88. Murray, R. Tunnel Ionization of Molecules and Orbital Imaging / R. Murray [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* — 2011. — Vol. 106. — P. 173001 (4 pp.).
89. Kotur, M. Neutral-Ionic State Correlations in Strong-Field Molecular Ioniza-

- tion / M. Kotur [et al.] // Phys. Rev. Lett. — 2012. — Vol. 109. — P. 203007 (5 pp.).
90. Mikosch, J. Channel- and Angle-Resolved Above Threshold Ionization in the Molecular Frame / J. Mikosch [et al.] // Phys. Rev. Lett. — 2013. — Vol. 110. — P. 023004 (5 pp.).
91. Tolstikhina, I. Yu. Application of the many-electron weak-field asymptotic theory of tunneling ionization to atoms / I. Yu. Tolstikhina, T. Morishita, O. I. Tolstikhin // Phys. Rev. A. — 2014. — Vol. 90. — P. 053413 (9 pp.).
92. Зон, Б. А. Резонансное рассеяние мощного электромагнитного импульса квантовой системой / Б. А. Зон, Б. Г. Кацнельсон // ЖЭТФ. — 1974. — Т. 67, вып. 3. — С. 930–939.
93. Friedrich, B. Alignment and Trapping of Molecules in Intense Laser Fields / B. Friedrich, D. Herschbach // Phys. Rev. Lett. — 1995. — Vol. 74. — P. 4623–4626.
94. Zon, B. A. Classical theory of the molecule alignment in a laser field / B. A. Zon // Eur. Phys. J. D. — 2000. — Vol. 8. — P. 377–384.
95. Averbukh, I. Sh. Angular Focusing, Squeezing, and Rainbow Formation in a Strongly Driven Quantum Rotor / I. Sh. Averbukh, R. Arvieu // Phys. Rev. Lett. — 2001. — Vol. 87. — P. 163601 (4 pp.).
96. Stapelfeldt, H. *Colloquium*: Aligning molecules with strong laser pulses / H. Stapelfeldt, T. Seideman // Rev. Mod. Phys. — 2003. — Vol. 75. — P. 543–558.
97. Litvinyuk, I. V. Alignment-Dependent Strong Field Ionization of Molecules / I. V. Litvinyuk [et al.] // Phys. Rev. Lett. — 2003. — Vol. 90. — P. 233003 (4 pp.).
98. Радциг, А. А. Справочник по атомной и молекулярной физике / А. А. Радциг, Б. М. Смирнов. — М. : Атомиздат, 1980. — 240 с.
99. Зон, Б. А. Многочастичные эффекты при образовании многозарядных ионов в сильном лазерном поле / Б. А. Зон, А. С. Корнев, Е. Б. Туленко //

- ЖЭТФ. — 2010. — Т. 138, вып. 6. — С. 1043–1059.
100. Kornev, A. S. Multiple ionization of Ar, Kr, and Xe in a superstrong laser field / A. S. Kornev, E. B. Tulenko, B. A. Zon // Phys. Rev. A. — 2011. — Vol. 84. — P. 053424 (7 pp.).
  101. Kornev, A. S. Relativistic effects in the many-body theory of extreme multiplicity ion formation in superstrong laser fields / A. S. Kornev, E. B. Tulenko, B. A. Zon // Laser Phys. Lett. — 2013. — Vol. 10. — P. 085301 (4 pp.).
  102. Шен, И. Р. Принципы нелинейной оптики : пер. с англ. / И. Р. Шен. — М. : Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1989. — 560 с.
  103. Karczmarek, J. Optical Centrifuge for Molecules / J. Karczmarek [et al.] // Phys. Rev. Lett. — 1999. — Vol. 82. — P. 3420–3423.
  104. Бохан, П. А. Лазерное разделение изотопов в атомарных парах / П. А. Бохан [и др.]. — М. : Физматлит, 2004. — 208 с.
  105. Rohringer, N. Multichannel coherence in strong-field ionization / N. Rohringer, R. Santra // Phys. Rev. A. — 2009. — Vol. 79. — P. 053402 (10 pp.).
  106. Shelton, D. P. Nonlinear-optical susceptibilities of gases measured at 1064 and 1319 nm / D. P. Shelton // Phys. Rev. A. — 1990. — Vol. 42. — P. 2578–2592.
  107. Vewinger, F. Amplitude and phase control of a coherent superposition of degenerate states. I. Theory / F. Vewinger [et al.] // Phys. Rev. A. — 2007. — Vol. 75. — P. 043406 (12 pp.).
  108. Собельман, И. И. Введение в теорию атомных спектров / И. И. Собельман. — М. : Физматгиз, 1963. — 640 с.
  109. Бонч-Бруевич, А. М. Современные методы исследования эффекта Штарка в атомах / А. М. Бонч-Бруевич, В. А. Ходовой // УФН. — 1967. — Т. 93, вып. 1. — С. 71–110.
  110. Делоне, Н. Б. Динамический штарковский сдвиг атомных уровней / Н. Б. Делоне, В. П. Крайнов // УФН. — 1999. — Т. 169, вып. 7. — С. 753–772.
  111. Делоне, Н. Б. Нерезонансное возмущение атомного спектра в сильном световом поле / Н. Б. Делоне [и др.] // УФН. — 1976. — Т. 120, вып. 1. —

- С. 3–54.
112. Попов, В. С. К теории эффекта Штарка в сильном поле: критические поля, надбарьерные резонансы, зависимость от размерности / В. С. Попов, В. Д. Мур, А. В. Сергеев // ЖЭТФ. — 1994. — Т. 106, вып. 4. — С. 1001–1030.
113. Milosevic, N. Relativistic theory of tunnel ionization / N. Milosevic, V. P. Krainov, T. Brabec // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. — 2002. — Vol. 35. — P. 3515–3529.
114. Кучиев, М. Ю. Атомная антенна / М. Ю. Кучиев // Письма в ЖЭТФ. — 1987. — Т. 45, вып. 7. — С. 319–321.
115. Corkum, P. V. Plasma perspective on strong field multiphoton ionization / P. V. Corkum // Phys. Rev. Lett. — 1993. — Vol. 71. — P. 1994–1997.
116. Yudin, G. L. Physics of correlated double ionization of atoms in intense laser fields: Quasistatic tunneling limit / G. L. Yudin, M. Yu. Ivanov // Phys. Rev. A. — 2001. — Vol. 63. — P. 033404 (14 pp.).
117. Ландау, Л. Д., Лифшиц, Е. М. Теоретическая физика : учеб. пособие для вузов. В 10 т. Т. 1. Механика / Л. Д. Ладау, Е. М. Лифшиц ; под ред. Л. П. Питаевского. — 5-е изд., стереот. — М. : Физматлит, 2004. — 224 с.
118. Norrington, P. DARC [Электронный ресурс] / P. Norrington. — Компьютер. прогр. — Режим доступа: <http://web.am.qub.ac.uk/users/p.norrington/> (дата обращения: 01.03.2015).
119. Krainov, V. P. Ionization rates and energy and angular distributions at the barrier-suppression ionization of complex atoms and atomic ions / V. P. Krainov // J. Opt. Soc. Am. B. — 1997. — Vol. 14. — P. 425–431.
120. Файн, В. М. Квантовая радиофизика / В. М. Файн, Я. И. Ханин. — М. : Сов. радио, 1965. — 608 с.
121. Блум, К. Теория матрицы плотности и ее приложения : пер. с англ. / К. Блум. — М. : Мир, 1983. — 248 с.
122. Naxton, D. J. Single photoionization of Be and HF using the multiconfiguration

- time-dependent Hartree-Fock method / D. J. Haxton, K. V. Lawler, C. W. McCurdy // *Phys. Rev. A.* — 2012. — Vol. 86. — P. 013406 (11 pp.).
123. Torlina, L. Time-dependent analytical  $R$ -matrix approach for strong-field dynamics. II. Many-electron systems / L. Torlina [et al.] // *Phys. Rev. A.* — 2012. — Vol. 86. — P. 043409 (12 pp.).
124. Hasović, E. Strong-field approximation for above-threshold ionization of polyatomic molecules / E. Hasović, D. B. Milošević // *Phys. Rev. A.* — 2012. — Vol. 86. — P. 043429 (9 pp.).
125. Alexandrov, L. N. Unidirectional current excitation in tunneling ionization of asymmetric molecules / L. N. Alexandrov, M. Yu. Emelin, M. Yu. Ryabikin // *Phys. Rev. A.* — 2013. — Vol. 87. — P. 013414 (6 pp.).
126. Kimberg, V. Amplified X-Ray Emission from Core-Ionized Diatomic Molecules / V. Kimberg, N. Rohringer // *Phys. Rev. Lett.* — 2013. — Vol. 110. — P. 043901 (5 pp.).
127. Wang, C. Extraction of electron-ion differential scattering cross sections for  $C_2H_4$  by laser-induced rescattering photoelectron spectroscopy / C. Wang [et al.] // *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* — 2012. — Vol. 45. — P. 131001 (5 pp.).
128. Okunishi, M. Rescattering photoelectron spectroscopy of small molecules / M. Okunishi [et al.] // *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* — 2014. — Vol. 195. — P. 313–319.
129. Ohmura, H. Molecular tunneling ionization of the carbonyl sulfide molecule by double-frequency phase-controlled laser fields / H. Ohmura, N. Saito, T. Morishita // *Phys. Rev. A.* — 2014. — Vol. 89. — P. 013405 (7 pp.).
130. Dimitrovski, D. Theory of low-energy photoelectrons in strong-field ionization by laser pulses with large ellipticity / D. Dimitrovski, L. B. Madsen // *Phys. Rev. A.* — 2015. — Vol. 91. — P. 033409 (8 pp.).
131. Zon, B. A. Born-Oppenheimer approximation for molecules in a strong light field / B. A. Zon // *Chem. Phys. Lett.* — 1996. — Vol. 262. — P. 744–746.
132. Зон, Б. А. Квазиэнергетические спектры дипольной молекулы и атома во-

- дорода / Б. А. Зон, Е. И. Шолохов // *ЖЭТФ*. — 1976. — Т. 70, вып. 3. — С. 887–898.
133. Таунс, Ч. Радиоспектроскопия : пер. с англ. / Ч. Таунс, А. Шавлов. — М. : Изд-во иностр. лит., 1959. — 757 с.
134. Bebb, H. V. Multiphoton Ionization of Hydrogen and Rare-Gas Atoms / H. V. Bebb, A. Gold // *Phys. Rev.* — 1966. — Vol. 143. — P. 1–24.
135. Рапопорт, Л. П. Двухфотонная ионизация атома водорода / Л. П. Рапопорт, Б. А. Зон, Н. Л. Манаков // *ЖЭТФ*. — 1969. — Т. 56, вып. 1. — С. 400–401.
136. Fermi, E. The Capture of Negative Mesotrons in Matter / E. Fermi, E. Teller // *Phys. Rev.* — 1947. — Vol. 72. — P. 399–407.
137. Зон, Б. А. Ридберговские состояния в полярных молекулах / Б. А. Зон // *ЖЭТФ*. — 1992. — Т. 102, вып. 1. — С. 36–46.
138. Watson, J. K. G. Effects of a core electric dipole moment on Rydberg states / J. K. G. Watson // *Mol. Phys.* — 1994. — Vol. 81. — P. 277–289.
139. Alcheev, P. G. Oscillator Strengths for Rydberg States in the Polar Molecule NeH / P. G. Alcheev, V. E. Chernov, B. A. Zon // *J. Mol. Spectrosc.* — 2002. — Vol. 211. — P. 71–81.
140. Muiño, R. D. Minimum dipole moment required to bind an electron to a screened dipole field / R. D. Muiño, M. Alducin, P. M. Echenique // *Phys. Rev. B.* — 2003. — Vol. 67. — P. 121101(R) (4 pp.).
141. Chernov, V. E. Induced dipole effect in strong-field photodetachment of atomic negative ions / V. E. Chernov [et al.] // *Phys. Rev. A.* — 2005. — Vol. 71. — P. 033410 (8 pp.).
142. Connolly, K. Critical dipoles in one, two, and three dimensions / K. Connolly, D. J. Griffiths // *Am. J. Phys.* — 2007. — Vol. 75. — P. 524–531.
143. Kobus, J. A finite difference Hartree–Fock program for atoms and diatomic molecules / J. Kobus // *Comput. Phys. Commun.* — 2013. — Vol. 184. — P. 799–811.

144. Johnson III, R. D. NIST Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database [Электронный ресурс] / ed. by R. D. Johnson III. — Release 17b. — Gaithersburg MD : National Institute of Standards and Technology, 2015. — Режим доступа: <http://cccdb.nist.gov/> (дата обращения: 15.05.2016).
145. Augst, S. Laser ionization of noble gases by Coulomb-barrier suppression / S. Augst [et al.] // J. Opt. Soc. Am. B. — 1991. — Vol. 8. — P. 858–867.