

02

## **Ориентационные эффекты при отрыве слабосвязанного электрона от молекулярных анионов полем ультракороткого импульса**

© М.К. Есеев, В.И. Матвеев, В.М. Юлкова

Северный (Арктический) федеральный университет  
им. М.В. Ломоносова, Архангельск  
E-mail: m\_eseev@mail.ru

Поступило в Редакцию 27 июля 2013 г.

Представлен расчет вероятностей неупругих процессов, включая ионизацию отрицательных молекулярных ионов при взаимодействии с ультракороткими импульсами электромагнитного поля. Выявлены ориентационные эффекты при ионизации с учетом симметрии молекулярных анионов, произведено сравнение с зависимостью вероятности переизлучения ультракоротких импульсов на анионах.

Процессы с участием отрицательных ионов (ОИ) имеют большое значение в различных технических приложениях [1]. Интерес к ОИ связан, прежде всего, с возможностью быстрого и управляемого высвобождения слабосвязанного электрона. Поведение ОИ в поле ультракоротких импульсов (УКИ) электромагнитного поля активно исследуется в последнее время. В работах [2–5] рассматриваются вероятности отрыва слабосвязанного электрона от атомарных ОИ в поле УКИ. Вместе с тем представляет интерес расчет ионизации молекулярных ОИ полем УКИ с целью выявления ориентационных и интерференционных эффектов, активно исследуемых в последнее время [6,7]. Стоит отметить, что ОИ больше, чем родительская молекула или атом, поскольку лишний электрон добавляет физический размер иона, так как его размер определен электронным облаком. Поэтому характерное время движения слабосвязанного электрона в анионе превышает таковое для атомов. Продолжительность импульса должна не превышать данное характерное время, что позволяет использовать в наших расчетах приближение внезапных возмущений при уже достигнутых и прогнозируемых в

ближайшее время аттосекундных продолжительностях импульсов [8,9]. Частица в поле двух потенциалов нулевого радиуса (ПНР) является моделью молекулярного ОИ с внешним  $s$ -электроном [10].

Рассмотрим взаимодействие молекулярного ОИ с ультракоротким импульсом электромагнитного поля гауссовой формы

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_0 \exp\left(-\alpha^2 \left(t - \frac{\mathbf{k}_0 \mathbf{r}}{\omega_0}\right)^2\right) \cos(\omega_0 t - \mathbf{k}_0 \mathbf{r}), \quad (1)$$

где  $\mathbf{k}_0$  — волновой вектор,  $\mathbf{E}_0$  — амплитуда напряженности поля в падающем ультракоротком электромагнитном импульсе,  $\omega_0$  — частота налетающего ультракороткого импульса,  $\alpha \approx 1/\tau$  — параметр затухания в гауссовом импульсе,  $\tau$  — характерная продолжительность импульса (здесь и далее используем атомную систему единиц). Для описания движения слабосвязанного электрона молекулярного ОИ используем волновую функцию двуцентровой системы в приближении ПНР [11]:

$$\Psi_{u,g}(\mathbf{r}) = C_{u,g} \left[ \frac{e^{-q'_{u,g} |\mathbf{r} + \frac{\mathbf{R}}{2}|}}{|\mathbf{r} + \frac{\mathbf{R}}{2}|} \mp \frac{e^{-q'_{u,g} |\mathbf{r} - \frac{\mathbf{R}}{2}|}}{|\mathbf{r} - \frac{\mathbf{R}}{2}|} \right], \quad (2)$$

здесь радиус-вектор  $\mathbf{r}$  определяет положение слабосвязанного электрона относительно центра масс системы, вектор  $\mathbf{R}$  — положение одного центра двуатомного аниона относительно другого. Обозначения  $u, g$  и знаки  $\mp$  соответствуют антисимметричному или симметричному состоянию молекулярного иона. Параметр  $q'_{u,g}$  является решением трансцендентного уравнения

$$\exp[-q'_{u,g} R]/R \mp (q'_{u,g} - q_{u,g}) = 0,$$

где  $q_{u,g} = \sqrt{2I}$  выражается через энергию электронного сродства  $I$  соответствующего аниона. Нормировочная константа

$$C_{u,g} = \sqrt{q'_{u,g} / (4\pi \{1 \mp \exp[-q'_{u,g} R]\})}.$$

Определим вероятность неупругих процессов  $W_{ne}$ , используя подход [12], согласно которому амплитуда перехода системы из начального  $|\varphi_i\rangle$  в конечное  $|\varphi_f\rangle$  определяется как

$$a_{if} = \langle \varphi_f | \exp(-i\mathbf{q}_E \mathbf{r}) | \varphi_i \rangle,$$

где  $\mathbf{q}_E$  — переданный при взаимодействии с полем (1) импульс, равный

$$\mathbf{q}_E = \int_{-\infty}^{+\infty} dt \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_0 \frac{\sqrt{\pi}}{\alpha} \exp\left(-\frac{\omega_0^2}{4\alpha^2}\right).$$

Вероятность неупругих процессов запишем как

$$W_{ne} = 1 - W_{00} = 1 - |a_{00}|^2.$$

Используя в качестве волновой функции, описывающей начальное состояние слабосвязанного электрона, выражение (2), получим амплитуду упругого канала процесса

$$a_{00}^{u,g} = \langle \Psi_{u,g} | \exp(-i\mathbf{q}_E \mathbf{r}) | \Psi_{u,g} \rangle = |C_{u,g}|^2 [J_1 \mp 2J_{12} + J_3].$$

Сумма матричных элементов  $J_1, J_3$  в скобках легко вычисляется и отражает вклад в амплитуду упругого канала рассеяния на слабосвязанном электроны в поле двух независимых центров молекулярного ОИ:

$$\begin{aligned} J_{13} &= J_1 + J_3 \\ &= \langle e^{-q_{u,g}r_1}/r_1 | e^{-i\mathbf{q}_E \mathbf{r}} | e^{-q_{u,g}r_1}/r_1 \rangle + \langle e^{-q_{u,g}r_2}/r_2 | e^{-i\mathbf{q}_E \mathbf{r}} | e^{-q_{u,g}r_2}/r_2 \rangle \\ &= (8\pi/q_E) \arctan[q_E/(2q_{u,g})] \cos[\mathbf{q}_E \mathbf{R}/2]. \end{aligned}$$

Здесь радиус-вектор  $\mathbf{r}_{1,2} = \mathbf{r} \pm \mathbf{R}/2$ ;  $J_{12}$  отражает интерференционный вклад в упругое рассеяние и носит для слабосвязанного электрона обменный (по отношению к двум центрам) характер. Вычисляется этот вклад с помощью параметризации Фейнмана:

$$J_{12} = \left\langle \frac{e^{-q_{u,g}r_1}}{r_1} \middle| e^{-i\mathbf{q}_E \mathbf{r}} \middle| \frac{e^{-q_{u,g}r_2}}{r_2} \right\rangle = 2\pi \int_{-1/2}^{1/2} \cos[x\mathbf{q}_E \mathbf{R}] \frac{e^{-\beta R}}{\beta} dx,$$

где  $\beta = \sqrt{q_{u,g}^2 + q_E^2(1/4 - x^2)}$ .

В итоге

$$W_{ne} = 1 - |C_{u,g}|^4 (J_{13}^2 \mp 4J_{12}J_{13} + 4J_{12}^2). \quad (3)$$

В этом соотношении вероятность будет зависеть от симметрии основного состояния молекулярного ОИ. Для расчета вероятности отрыва

слабосвязанного электрона от двуцентрового комплекса необходимо учесть вероятность перехода между термами антисимметричного и симметричного состояния

$$W_{ug} = |\langle \Psi_u(\mathbf{r}) | e^{-i\mathbf{q}_E \mathbf{r}} | \Psi_g(\mathbf{r}) \rangle|^2.$$

Для анализа ориентационных эффектов можно воспользоваться приближениями

$$q_u \approx q_g \approx q = \sqrt{2I},$$

$$C_u \approx C_g \approx C = \sqrt{q/(4\pi)},$$

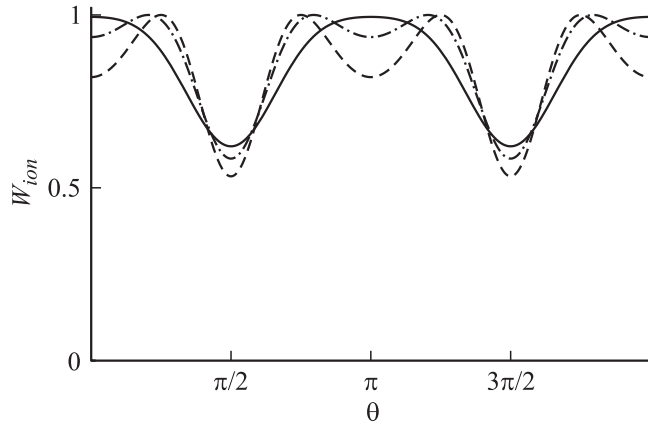
справедливыми при  $qR \gg 1$ . В этом случае выводы упрощаются

$$W_{ug} \approx |C|^4 [J_1 - J_3]^2 = |C|^4 (8\pi/q_E)^2 (\arctan[q_E/(2q_{u,g})] \sin[\mathbf{q}_E \mathbf{R}/2])^2. \quad (4)$$

Вероятность ионизации в этом случае рассчитывается с использованием (3) и (4) как

$$\begin{aligned} W_{ion} = W_{ne} - W_{ug} \approx & 1 - |C|^4 (4\pi)^2 \left\{ \left( \frac{2}{q_E} \arctan \left[ \frac{q_E}{2q} \right] \right)^2 \right. \\ & \mp \frac{4}{q_E} \arctan \left[ \frac{q_E}{2q_{u,g}} \right] \cos \left[ \frac{\mathbf{q}_E \mathbf{R}}{2} \right] \int_{-1/2}^{1/2} \cos[x \mathbf{q}_E \mathbf{R}] \frac{e^{-\beta R}}{\beta} dx \\ & \left. + \left( \int_{-1/2}^{1/2} \cos[x \mathbf{q}_E \mathbf{R}] \frac{e^{-\beta R}}{\beta} dx \right)^2 \right\}. \quad (5) \end{aligned}$$

Для молекулярных ОИ обычно имеется только одно стационарное состояние. Например, для молекулярных ОИ галогенов имеется только антисимметричное *u*-состояние, а терм-*g*-состояние иона пересекается с молекулярным термом, что свидетельствует об отсутствии связи внешнего электрона с молекулой при таком типе симметрии. В этом случае переход между состояниями с различной симметрией означает ионизацию. Тогда вероятность ионизации полностью совпадает с вероятностью всех неупругих процессов и может быть определена в общем



Зависимость вероятности  $W_{ion}$  от угла выстроенности  $\theta$ . Сплошная линия — для ОИ  $F_2^-$ . Штрихпунктирная линия — для ОИ  $Cl_2^-$ . Штриховая линия —  $Bg_2^-$ . При расчете переданный импульс  $\mathbf{q}_E$  был равен 1 а.е. Длительность импульса  $\tau = 10^{-18}$  с. Данные для ОИ взяты из [1]. Состояние слабосвязанного электрона описывается антисимметричной волновой функцией.

случае в соответствии с (3) как

$$\begin{aligned}
 W_{ion} = W_{ne} = 1 - |C_{u,g}|^4 (4\pi)^2 & \left\{ \left( \frac{2}{q_E} \arctan \left[ \frac{q_E}{2q_{u,g}} \right] \cos \left[ \frac{\mathbf{q}_E \mathbf{R}}{2} \right] \right)^2 \right. \\
 \mp \frac{4}{q_E} \arctan \left[ \frac{q_E}{2q_{u,g}} \right] \cos \left[ \frac{\mathbf{q}_E \mathbf{R}}{2} \right] & \int_{-1/2}^{1/2} \cos[x \mathbf{q}_E \mathbf{R}] \frac{e^{-\beta R}}{\beta} dx \\
 \left. + \left( \int_{-1/2}^{1/2} \cos[x \mathbf{q}_E \mathbf{R}] \frac{e^{-\beta R}}{\beta} dx \right)^2 \right\}. & \quad (6)
 \end{aligned}$$

Проведем анализ ориентационных эффектов, используя полученные соотношения. Анализируя выражение (5), можно сделать вывод, что при указанном приближении  $qR \gg 1$  роль второго и третьего слагаемых в фигурных скобках мала и ориентационная зависимость будет достаточно слабой. В случае расчета вероятности ионизации по

соотношению (6) роль ориентации межъядерной оси  $\mathbf{R}$  относительно направления переданного импульса  $\mathbf{q}_E$  (обозначим угол выстроенности между этими векторами как  $\theta$ ) достаточно заметна, что подтверждается данными графика, приведенными на рисунке. Из этих данных видно, что минимальна вероятность отрыва слабосвязанного электрона при перпендикулярном расположении межмолекулярной оси по отношению к направлению переданного импульса. Интересно отметить, что вероятность переизлучения УКИ, ранее вычисленная [13,14] для молекулярных ОИ, также минимальна при аналогичной ориентации. В целом по данным, представленным на рисунке, можно сделать вывод о том, что вероятность ионизации зависит еще и от параметров молекулярного ОИ (межъядерного расстояния, потенциала ионизации).

В заключение можно сказать, что мы получили выражения для вероятности отрыва слабосвязанного электрона от молекулярных ОИ полем УКИ в зависимости от ориентации межъядерной оси, расстояния между центрами и энергии электронного сродства. Выяснили, что при наличии только одного связанного состояния с той или иной симметрией в отрицательном ионе угловая зависимость вероятности отрыва электрона полем УКИ становится заметной. Это поможет контролировать степень выстроенности и симметрию состояний молекулярных ОИ и даст возможность управлять процессами высвобождения слабосвязанного электрона в технических приложениях.

Работа выполнена при поддержке ФЦП „Научные и научно-педагогические кадры инновационной России“, соглашение № 14.А18.21.1302.

## Список литературы

- [1] Мессе Г. Отрицательные ионы. М.: Мир, 1979. 754 с.
- [2] Grozhdanov N.P., Jac'itovic' J. // Phys. Rev. 2009. V. 79. P. 013 413 (9).
- [3] Головинский П.А., Дробышев А.А. // Письма в ЖТФ. 2012. Т. 38. В. 6. С. 37–44.
- [4] Головинский П.А., Дробышев А.А. // ЖТФ. 2013. Т. 83. В. 2. С. 8–14.
- [5] Есеев М.К., Матвеев В.И., Юлкова В.М. // Вестник Поморского университета. Сер. Естественные и точные науки. 2011. В. 3. С. 90–94.
- [6] Матвеев В.И., Матрасулов Д.У. // Письма в ЖЭТФ. 2012. Т. 96. В. 10. С. 700–705.
- [7] Амусья М.Я., Матвеев В.И. // Письма в ЖЭТФ. 2013. Т. 97. В. 7. С. 443–446.
- [8] Krausz F., Ivanov M. // Rev. Mod. Phys. 2009. V. 81. P. 163–234.

- [9] *Zhao K., Zhang Q., Chini M., Wu Y., Chang Z.* // Optics Lett. 2012. V. 37. N 18. P. 3891–3893.
- [10] *Демков Ю.Н., Островский В.Н.* Метод потенциалов нулевого радиуса в атомной физике. Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1975. 240 с.
- [11] *Baltenkov A.S., Dolmatov V.K., Manson S.T., Msezane A.Z.* // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 2004. V. 37. P. 3837–3846.
- [12] *Матвеев В.И.* // Письма в ЖТФ. 2002. Т. 28. В. 20. С. 80–86.
- [13] *Есеев М.К., Матвеев В.И., Юлкова В.М.* // Опт. и спектр. 2011. Т. 111. В. 3. С. 360–363.
- [14] *Есеев М.К., Матвеев В.И., Юлкова В.М.* // ЖТФ. 2012. Т. 82. В. 11. С. 130–132.