

ЛАЗЕРНОЕ УПРАВЛЕНИЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ РЕАКЦИЕЙ $e^- + O_2^+$

Г. В. Голубков^{a,*}, М. Г. Голубков^a, Р. Дж. Бюнкер^{b,**}

^a Институт химической физики им. Н. Н. Семенова Российской академии наук
119991, Москва, Россия

^b Bergische Universität Wuppertal
42119, Wuppertal, Germany

Поступила в редакцию 28 мая 2010 г.

Развита теория, описывающая динамику низкотемпературной реакции диссоциативной рекомбинации медленных электронов и невозбужденных молекулярных ионов кислорода в поле сильного монохроматического излучения. Математический аппарат теории основан на стационарном формализме матрицы радиационных столкновений, полюсы которой соответствуют квазиэнергетическим состояниям составной системы. Наряду с переходами в диссоциативные конфигурации в рассмотрение включены также индуцированные полем неадиабатические переходы в связанные промежуточные состояния валентных (неридберговских) конфигураций. Рассмотрены основные механизмы этой реакции и дана классификация всех возможных переходов в диссоциативные состояния. Рассчитаны парциальные и полные сечения с учетом промежуточных ридберговских, валентных и диссоциативных состояний молекулы O_2^{**} . Проведено подробное обсуждение полученных результатов и показано, что лазерное управление этой реакцией вполне возможно.

1. ВВЕДЕНИЕ

Воздействие интенсивного лазерного излучения на динамику элементарных атомных и молекулярных процессов является одной из фундаментальных проблем современной химической физики. Ключевую позицию среди этих процессов занимает реакция диссоциативной рекомбинации медленных электронов и положительно заряженных молекулярных ионов. Эта реакция ответственна за кинетику исчезновения заряда в ионосфере и верхних слоях атмосферы Земли, а также играет важную роль в низкотемпературной плазме и газоразрядных лазерах. Особенности ее протекания в присутствии внешнего электромагнитного поля важны как для теории радиационных столкновений, так и для экспериментов, в которых разрабатываются новые методы лазерного инициирования и контроля элементарных химических процессов. Вследствие конкуренции различных механизмов реакции диссоциативной рекомбинации дифференциальные и полные сечения в от-

дельных областях спектра в зависимости от частоты ω_f поля должны иметь резкие всплески (на два и более порядков), что может существенно повлиять на относительный выход продуктов реакции. Например, сечение низкотемпературной реакции $e^- + O_2^+$ с выходом в континуум Шумана–Рунге при определенном выборе параметров внешнего излучения может увеличиться на несколько порядков [1, 2].

В отсутствие внешнего поля основной вклад вносят диссоциативные термы, потенциальные кривые которых проходят вблизи минимума ионного потенциала. При наличии внешнего электромагнитного поля в спектре возникают дополнительные серии индуцированных полем состояний, которые заселяются в результате поглощения и излучения фотонов. Амплитуда заселенности пропорциональна напряженности f внешнего поля и обычно может изменяться от $10^{-4}f_a$ до $10^{-1}f_a$ (в атомной системе единиц $\hbar = m_e = e = 1$, которая используется ниже, величина единицы напряженности поля составляет $f_a \approx 5 \cdot 10^9$ В/см). Таким образом, задача сводится к поиску оптимальных условий для полевого управления реакцией и к подготовке рекомендаций для будущих экспериментов.

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

**R. J. Buenker

Режимы воздействия внешнего поля зависят от энергии падающего электрона, напряженности поля f , частоты ω_f и угла между электронными и световыми пучками. Если внешнее поле не приводит к дипольно-разрешенным переходам в изолированном ионе XU^+ и не влияет на продукты этой реакции, то оно воздействует только на состояния промежуточного комплекса XU^{**} , причем наиболее эффективно это реализуется, когда падающие электроны не взаимодействуют с полем и обладают определенной энергией E_e , т. е. при выполнении условия

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

где p_e — импульс падающего электрона. Дополнительным ограничением на величину напряженности поля является требование

$$fD \ll 1, \quad (2)$$

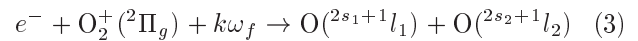
что позволяет ограничиться учетом трех типов радиационных переходов. К ним относятся один безызлучательный ($k = 0$) и два вынужденных ($k = \pm 1$) перехода, отвечающих излучению или поглощению фотона. Величина k обозначает изменение числа фотонов в системе, D — дипольный момент перехода. В этих условиях внешнее поле воздействует только на состояния автораспадного ридберговского комплекса, образующегося на промежуточной стадии процесса.

Задача о воздействии внешнего поля на промежуточный комплекс электрон + молекулярный ион принципиально отличается от традиционного нестационарного описания взаимодействия светового поля с атомами и молекулами [3], что связано с невозможностью в квантовых условиях зафиксировать моменты его появления и распада. Для случая монохроматического излучения удобно воспользоваться стационарным вариантом теории, основанным на формализме матрицы радиационных столкновений [4], полюсы которой соответствуют квазиэнергетическим состояниям составной системы. Энергетический спектр составной системы молекула + периодическое внешнее поле содержит множество индуцированных полем ридберговских серий, сдвинутых друг относительно друга на частоту ω_f . Наряду с учетом штарковских сдвигов и уширения уровней этот подход позволяет последовательно включить в теорию процессы рассеяния электрона на молекулярном ионе и диссоциативную рекомбинацию.

Наиболее простая физическая ситуация достигается при условии, когда длительность лазерного импульса существенно превышает характерные времена внутримолекулярных переходов [5]. Возможность

сведения задачи о возбуждении ридберговских состояний молекул короткими (фемтосекундными) лазерными импульсами к определению положения и ширины уровней в поле монохроматического лазерного излучения продемонстрирована в работе [6], где также дано квантовое описание полевого вращательного ориентирования возбужденных молекул.

В настоящей работе проведены расчеты сечений реакции



(l и s — электронные угловые моменты и спины продуктов реакции) в сильном (монохроматическом) световом поле в рамках теории [7, 8], которая является обобщением [5] на случай многоканального распада и последовательно учитывает интерференцию между различными каналами реакции. Проанализированы зависимости полного и парциальных сечений реакции (3) от частоты излучения ω_f , напряженности поля f и угла θ_e между направлениями пучка электронов и вектора напряженности.

Мы воспользовались информацией относительно всех потенциальных кривых участвующих в процессе состояний, включая адиабатические потенциальные кривые синглетных и триплетных диссоциативных состояний молекулы кислорода O_2^{**} , которые были рассчитаны в работах [7, 8], а также классификацией всех возможных типов переходов и механизмов реакции в присутствии монохроматического лазерного излучения, установленных в этих работах. Так как поле эффективно воздействует только на состояния промежуточного комплекса [5], с учетом условия (2) здесь можно выделить следующие четыре механизма реакции:

М1 — безызлучательный переход ($k = 0$);

М2 — свободно-связанный переход с излучением кванта поля ($k = 1$) на стадии образования комплекса;

М3 — связанно-связанный переход с излучением (поглощением) света ($k = \pm 1$) на стадии его распада;

М4 — свободно-связанный переход, отвечающий поглощению фотона ($k = -1$) с заселением дважды возбужденных промежуточных ридберговских серий $n_k d\pi_u (v_k \geq 0)$, $^3\Sigma_u^- (a^4\Pi_u)$ на стадии образования комплекса (n_k — главное квантовое число уровня, v_k — колебательное квантовое число индуцированной полем k -серии).

Первые три механизма соответствуют процессам, в которых излучение (или поглощение) фотона осуществляется электроном. В последнем случае (М4) квант света поглощается ионом.

2. ОБЩИЕ УРАВНЕНИЯ ТЕОРИИ

Уравнение для \mathbf{T} -матрицы радиационного многоканального рассеяния имеет вид [7]

$$\mathbf{T} = \mathbf{t} + \mathbf{t} \sum_{v,k} |q_k\rangle \langle q_k| \text{ctg}(\pi\nu_{vk}) \mathbf{T} - i\mathbf{t} \times \sum_{\beta,k} |\beta_k\rangle \langle \beta_k| \mathbf{T}. \quad (4)$$

Здесь $\nu_{vk} = (-2\varepsilon_{vk})^{-1/2}$ — эффективное главное квантовое число, отвечающее энергии электрона $\varepsilon_{vk} = E_e - v_k\omega_v - k\omega_f$, $|q_k\rangle$ и $|\beta_k\rangle$ — волновые функции ридберговских и диссоциативных состояний, ω_v — частота колебаний v -уровня. При этом энергия падающего электрона считается малой и лежит в диапазоне $0 < E_e < \omega_1$, где ω_1 — энергия возбуждения первого колебательного состояния иона. Матрица реакций \mathbf{t} описывает взаимодействие электрона с ионным остовом в присутствии электромагнитного поля и удовлетворяет интегральному уравнению

$$\mathbf{t} = \mathbf{V} + \mathbf{V}\mathbf{G}\mathbf{t}. \quad (5)$$

Гриновский оператор \mathbf{G} включает ридберговские состояния $e^- + XY^+$ (за вычетом полюсов от дискретных уровней кулоновского центра), диссоциативные состояния $X + Y^*$ и состояния валентных (неридберговских) конфигураций (взаимодействующих с ридберговскими и диссоциативными состояниями), т. е.

$$\mathbf{G}(E) = \frac{1}{\pi} \sum_{v,k} P \int \frac{|q_k\rangle \langle q_k|}{\varepsilon_{vk} - \varepsilon} d\varepsilon + \frac{1}{\pi} \sum_{\beta,k} P \int \frac{|\beta_k\rangle \langle \beta_k|}{E - k\omega_f - \varepsilon_\beta} d\varepsilon_\beta + \frac{1}{\pi} \sum_{s,k} \frac{|\varphi_{s_k}\rangle \langle \varphi_{s_k}|}{E - E_s - k\omega_f}, \quad (6)$$

где E — энергия системы, E_s и φ_{s_k} — энергии и нормированные на единицу волновые функции валентных конфигураций (P — символ интеграла в смысле главного значения). Для ридберговских q_k и валентных φ_{s_k} конфигураций оператор \mathbf{G} определен в диабатическом базисе без учета взаимодействия \mathbf{V} .

Матрица реакций в уравнении (4) представляет собой сумму двух операторов, характеризующих электростатическое и полевое взаимодействия:

$$\mathbf{t} = \mathbf{t}^e + \mathbf{t}^f. \quad (7)$$

Элементы электростатического взаимодействия в соответствии с выражениями (5) и (6) определяются следующим образом:

$$\begin{aligned} t_{v_k v'_k}^e &= t_{v_k v'_k}^{(0)} + \frac{1}{\pi} \sum_s \frac{V_{v_k s_k}^e V_{s_k v'_k}^e}{E - k\omega_f - E_s} + \\ &+ \frac{1}{\pi} \sum_{\beta'} P \int \frac{V_{v_k \beta'_k}^e V_{\beta'_k v'_k}^e}{E - k\omega_f - \varepsilon_{\beta'}} d\varepsilon_{\beta'}, \\ t_{v_k \beta_k}^e &= V_{v_k \beta_k}^e + \frac{1}{\pi} \sum_s \frac{V_{v_k s_k}^e V_{s_k \beta_k}^e}{E - k\omega_f - E_s} + \\ &+ \frac{1}{\pi} \sum_{v'} P \int \frac{f_{v_k v'_k}^{(0)} V_{v'_k \beta_k}^e}{\varepsilon_{v'_k} - \varepsilon} d\varepsilon, \\ t_{v_k s_k}^e &= t_{v_k s_k}^{(0)} + \frac{1}{\pi} \sum_{s'} \frac{t_{v_k s'_k}^{(0)} V_{s'_k s_k}^e}{E - k\omega_f - E_{s'}} + \\ &+ \frac{1}{\pi} \sum_{\beta'} P \int \frac{V_{v_k \beta'_k}^e V_{\beta'_k s_k}^e}{E - k\omega_f - \varepsilon_{\beta'}} d\varepsilon_{\beta'}, \\ t_{v_k v'_k}^{(0)} &= -\langle \chi_v | \text{tg}(\pi\mu_{l\Lambda}) | \chi_{v'} \rangle \delta_{kk'}, \end{aligned} \quad (8)$$

где $V_{v_k s_k}^e$, $V_{v_k \beta_k}^e$, $V_{s_k \beta_k}^e$ — соответствующие матричные элементы конфигурационной связи между ридберговскими, валентными и диссоциативными состояниями, $\mu_{l\Lambda}$ — диабатический квантовый дефект уровня (без учета конфигурационного взаимодействия \mathbf{V}^{CI}), χ_v — колебательные функции иона. Второе слагаемое в (7), ответственное за взаимодействие с внешним полем, с точностью до квадратичных по взаимодействию \mathbf{V}^f членов имеет вид

$$\mathbf{t}^f = [1 + \mathbf{V}^e \mathbf{G}(E)] \times [\mathbf{V}^f + \mathbf{V}^f \mathbf{G}(E) \mathbf{V}^f] [1 + \mathbf{G}(E) \mathbf{V}^e]. \quad (9)$$

Величины $\langle q_k | \mathbf{V}^e | \beta_k \rangle$ в (8) описывают взаимодействие между состояниями конфигураций $e^- + XY^+$ и $X + Y^*$, а элементы оператора \mathbf{V}^f в (9) осуществляют связь между состояниями $k = 0$ и $k' = \pm 1$.

Элементы матрицы \mathbf{t}^f для переходов между изолированными ридберговскими состояниями записываются как [1]

$$t_{\nu_k \nu_{k\pm 1}}^{f(l_\Lambda, l_\beta \Lambda_\beta)}(\omega_f) = \frac{\pi}{2} f \langle \varphi_{\nu_k l} | r | \varphi_{\nu_{k\pm 1} l_\beta} \rangle S^{l_\Lambda, l_\beta \Lambda_\beta}, \quad (10)$$

где l_β и Λ_β — угловой момент и его проекция в конечном диссоциативном β -состоянии, $S^{l_\Lambda, l_\beta \Lambda_\beta}$ — соответствующий угловой фактор. Для переходов в смешанные с ридберговскими континуальные диссоциативные β -состояния они имеют вид

$$t_{\nu_k \beta_{k \pm 1}}^{f(l\Lambda, l\beta \Lambda \beta)}(\omega_f) = \frac{\pi}{2} \times \\ \times f \left[\sum_{l' \Lambda'} C_{l\beta \Lambda \beta, l' \Lambda'} \langle \varphi_{\nu_k l} | r | \varphi_{\beta_{k \pm 1} l'} \rangle S^{l\Lambda, l' \Lambda'} \langle \chi_{\nu_k} | \chi_{\beta_{k \pm 1}} \rangle + \right. \\ \left. + \frac{\Gamma_{\beta_{k \pm 1}}^{1/2}(\omega_f, R_e^+)}{\varepsilon_{\nu_k \pm 1} - U_{\beta_{k \pm 1}}(R_e^+) + i\Gamma_{\beta_{k \pm 1}}(\omega_f, R_e^+)} \times \right. \\ \left. \times \langle \varphi_{\nu_k l} | r | \varphi_{\nu_{k \pm 1} l\beta} \rangle S^{l\Lambda, l\beta \Lambda \beta} \right], \quad (11)$$

где R_e^+ — равновесное межъядерное расстояние, $\langle \chi_{\nu_k} | \chi_{\beta_{k \pm 1}} \rangle$ — франк-кондоновские факторы для перехода $l\Lambda \rightarrow l\beta \Lambda \beta$, $U_{\beta_{k \pm 1}}(R_e^+)$ — энергия диссоциативного термина в точке R_e^+ . Первое слагаемое в (11) описывает прямые переходы в диссоциативные состояния

$$|\beta_k\rangle = \sum_{l' \Lambda'} C_{l\beta \Lambda \beta, l' \Lambda'} \varphi_{\beta_{k l'}} \chi_{\beta_k} X_{l' \Lambda'}^{JM},$$

разложенные по молекулярным орбиталям $l' \Lambda'$, в которых $\varphi_{\beta_{k l'}}$, χ_{β_k} и $X_{l' \Lambda'}^{JM}$ — соответственно электронные, ядерные и угловые функции. Коэффициенты разложения $C_{l\beta \Lambda \beta, l' \Lambda'}$ функции $|\beta_k\rangle$ по молекулярным орбиталям $l' \Lambda'$ определяются стандартными квантово-химическими методами путем решения соответствующих систем линейных уравнений.

Величина $\Gamma_{\beta_{k \pm 1}}$ во втором слагаемом представляет собой полуширину резонансного ридберговского термина, которая для рассматриваемого нами случая $\omega_f \geq \omega_1 > E$ равна

$$\Gamma_{\beta_k}(\omega_f, R) = \frac{V_\beta^2(R)}{\pi V_{\nu_k}^3} = \\ = \frac{V_\beta^2(R) [2(k\omega_f + \nu_k \omega_\nu - E)]^{3/2}}{\pi}, \quad (12)$$

где R — межъядерное расстояние. Функция $V_\beta(R)$ есть электронная часть конфигурационного взаимодействия, связанная с величиной расщепления между потенциальными кривыми ридберговского $l\beta \Lambda \beta$ и диссоциативного β состояний, т. е.

$$\Delta_{nl\Lambda\beta}(R) = \frac{2V_\beta(R)}{\sqrt{\pi(n - \mu_{l\Lambda})^3}}.$$

Радиальные части дипольных матричных элементов в (10), (11) определяются как

$$\langle \varphi_{\nu_k l} | r | \varphi_{\nu_{k \pm 1} l\beta} \rangle = \frac{1}{\pi^2} \Gamma\left(\frac{2}{3}\right) \left(\frac{4}{3}\right)^{1/3} \omega_f^{-5/3} \times \\ \times \cos \left[\pi \left(\Delta \mu_{l\beta \Lambda \beta, l\Lambda} + \frac{1}{6} \right) \right], \quad (13) \\ \Delta \mu_{l\beta \Lambda \beta, l\Lambda} = \mu_{l\beta \Lambda \beta}(R_e^+) - \mu_{l\Lambda}(R_e^+)$$

($\Gamma(x)$ — гамма-функция). В приведенных выражениях индексы « $l\Lambda$ » обозначают угловые моменты и их проекции на ось молекулы для всех возможных входных каналов, оптически разрешенных с конечным диссоциативным β -состоянием. Радиальные матричные элементы $\langle \varphi_{\nu_k l} | r | \varphi_{\beta_{k \pm 1} l'} \rangle$ радиационных переходов в диссоциативный континуум считались в одноэлектронном представлении. Для расчета электронных частей матричных элементов $\langle \varphi_{\nu_k l} | r | \varphi_{\nu_{k \pm 1} l\beta} \rangle$ связанно-связанных переходов из промежуточных состояний $n_k l \Lambda \nu_k$ в конечные диссоциативные состояния $n_{k \pm 1} l\beta \Lambda \beta \nu_k$ мы использовали квазиклассический подход. При этом угловые части (для случая линейной поляризации излучения) рассчитывались по формулам [5]

$$S^{l\Lambda, l' \Lambda'} = \sqrt{\frac{4\pi(2l' + 1)}{3(2l + 1)}} \times \\ \times (l' 100 | l 0) (l' 1 \Lambda' \Lambda - \Lambda' | l \Lambda) Y_{1, \Lambda - \Lambda'}^* \left(\frac{\mathbf{f}}{f} \right), \quad (14)$$

где $(l' 1 \Lambda' \Lambda - \Lambda' | l \Lambda)$ — коэффициенты векторного сложения, $Y_{l\Lambda}(\mathbf{n})$ — сферическая функция [9].

Полное сечение реакции диссоциативной рекомбинации для перехода из начального состояния q_0 есть

$$\sigma_{q_0}(E_e, \theta_e) = \sum_{k, \beta} \sigma_{q_0 \beta_k}(E_e, \theta_e), \quad (15)$$

где начальное состояние q_0 системы описывает падающий электрон, движущийся вдоль оси z в лабораторной системе координат с начальным импульсом $p_e = \sqrt{2E_e}$, $\sigma_{q_0 \beta_k}(E_e, \theta_e)$ — парциальное сечение, которое определяется как [7]

$$\sigma_{q_0 \beta_k} = \frac{8\pi^2}{E_e} \sum_S g_{\beta S} \times \\ \times \left\langle \left| \sum_{l, m, \lambda} i^l \exp(i\delta_l) D_{m\lambda}^{*(l)}(0, \theta, \pi - \phi) Y_{l\lambda}^*(\theta_e \phi_e) \times \right. \right. \\ \left. \left. \times T_{l\lambda, \beta_k}^{(S)}(l\Lambda \rightarrow l\beta \Lambda \beta) \right|^2 \right\rangle, \quad (16)$$

где

$$\delta_l = \arg[\Gamma(l + 1 - i/p_e)],$$

$g_{\beta S}$ — спиновое вырождение для β -конфигурации, l и λ — угловой момент падающего электрона и его проекция (в системе координат, связанной с молекулой), $D_{m\lambda}^{(l)}(\alpha, \beta, \gamma)$ — обобщенная сферическая функция [9], θ и φ , θ_e и φ_e — углы, задающие соответственно направление оси молекулы и пучка падающих электронов относительно направления вектора

\mathbf{f} , символ $\langle \dots \rangle$ означает усреднение по ориентациям молекул. При этом все промежуточные ридберговские состояния с учетом правил отбора автоматически включены в определение амплитуды перехода $T_{l\lambda, \beta k}^{(S)}(l\lambda \rightarrow l_\beta \lambda_\beta)$.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Мы рассчитали парциальные и полные сечения реакции (3) по формулам (8), (10)–(16) на основании данных, полученных в работах [7, 8] с учетом всех возможных механизмов полевого воздействия. Внешняя оболочка атома кислорода имеет конфигурацию $(2p)^4$ с четностью $I = +1$, которой соответствуют три атомных терма, 3P , 1D и 1S . Первый терм включает триплетные состояния $^3P_{0,1,2}$, второй и третий — синглетные 1D_2 и 1S_0 . Эти атомные термы соответствуют возможным каналам распада [7]. По правилам сложения спинов и орбитальных моментов при соединении атомов из них образуются 62 молекулярных терма, однако не все они могут эффективно участвовать в реакции (3). Действительно, вследствие запрета по спину только по 28 синглетных и триплетных молекулярных термов могут взаимодействовать с ионной конфигурацией $e^- + O_2^+(X^2\Pi_g)$. В отсутствие внешнего поля основной вклад в реакцию диссоциативной рекомбинации вносят только такие диссоциативные состояния, потенциальные кривые которых лежат вблизи минимума ионного потенциала.

Расчет полевых элементов матрицы реакций (7), которые входят в неоднородную систему алгебраических уравнений для многоканальных амплитуд $\langle l\Lambda, v_{k=0} = 0 | \mathbf{T} | l_\beta \Lambda_\beta, \beta_{k=0,1} \rangle$ (значения $l\Lambda$ здесь связаны правилами отбора дипольных электрических переходов в конечные преддиссоционные состояния $l_\beta \Lambda_\beta$) потребовали последовательного введения в теорию одноэлектронных базисных волновых функций электронно-возбужденных состояний молекулы кислорода. Для изолированных ридберговских и диссоциативных валентных конфигураций они имеют следующий вид:

$$\begin{aligned} \phi_{\nu_k, l\Lambda}^{JM}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) &= \sqrt{\frac{2J+1}{4\pi}} \varphi_{\nu_k, l}(r) \chi_{\nu_k}(R) \times \\ &\times Y_{l\Lambda} \left(\frac{\mathbf{r}}{r} \right) D_{M\Lambda}^J \left(\frac{\mathbf{R}}{R} \right), \\ \phi_{\beta k, l_\beta \Lambda_\beta}^{JM}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) &= \sum_{l'\Lambda'} C_{l_\beta \Lambda_\beta, l'\Lambda'}^J \varphi_{\beta k, l'}^J(r) \times \\ &\times \chi_{\beta k, l'\Lambda'}^J(R) Y_{l'\Lambda'} \left(\frac{\mathbf{r}}{r} \right) D_{M\Lambda}^J \left(\frac{\mathbf{R}}{R} \right), \end{aligned} \quad (17)$$

где χ_{ν_k} и $\chi_{\beta k, l'\Lambda'}^J$ — соответствующие радиальные ядерные волновые функции. Связанные состояния ядер в ридберговских конфигурациях моделировались нами осциллятором Морзе, а функции $\chi_{\beta k, l'\Lambda'}^J$ диссоциативных состояний рассчитывались в квазиклассическом приближении Винанса–Штюккельберга, как это сделано в работе [1]. Электронные части волновых функций диссоциативных каналов βk строились на основе многоконфигурационного метода CAS (complete active space) и были представлены нами в виде суперпозиции атомных орбиталей следующим образом [2]:

$$\varphi_{\beta k, l'}(r) = r \sum_{i=1}^N a_{l_\beta l'}^{(i)} \exp(-\alpha_i r^2), \quad (18)$$

где $a_{l_\beta l'}^{(i)}$ и α_i — соответствующие параметры разложения по одноцентровым гауссовым функциям.

Далее рассчитывались соответствующие коэффициенты разложений, входящих в выражения (11) и (17) для всех возможных диссоциативных состояний (напомним, что из 62 учитываемых нами электронных состояний молекулы кислорода только один терм $^1\Sigma_g^+$ не является преддиссоционным [7]). При проведении расчетов мы строго следили за выполнением требований ортогональности и нормировки построенных функций. Более того, при составлении программ были также разработаны специальные математические приемы и ряд дополнительных процедур, которые позволили значительно упростить задачу. Возможности получения дополнительных упрощений обязаны, прежде всего, симметрии электронных матричных элементов относительно перестановок всех учитываемых состояний в многоканальной квантовой задаче. Следующее обстоятельство связано с особенностями самой кулоновской задачи, в которой собственные волновые функции представляют собой стоячие волны и допускают простое аналитическое продолжение из дискретного спектра в ионизационный континуум. Это особенно важно для расчета полевых матричных элементов, не обладающих такой симметрией.

В качестве конкретного примера приведем результаты расчета динамики распада по диссоциативному терму $p\pi^1\Sigma_u^-$ в независимый канал $^3P + ^3P$, выполненного по формулам (8)–(16), и обсудим основные особенности процесса. Амплитуда $\langle l\Lambda, v_{k=0} = 0 | \mathbf{T} | l_\beta \Lambda_\beta = p\pi, \beta_{k=0,1} \rangle$ этого перехода включает пять парциальных волн падающего электрона, $l\Lambda = s\sigma, p\pi, d\sigma, d\pi, d\delta$, из которых только гармоника $p\pi$ соответствует механизму (M1), $k = 0$ [7]. Каждой из этих входных парциальных

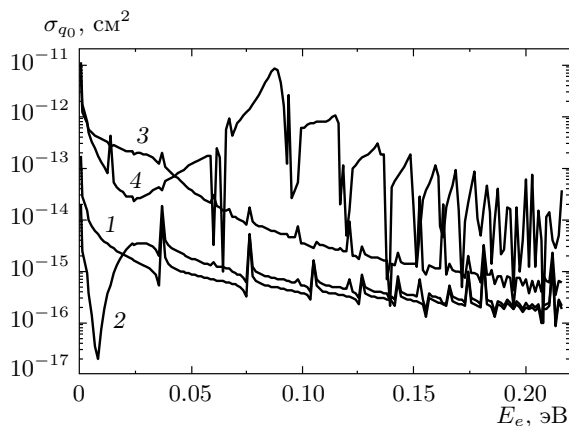


Рис. 1. Зависимость сечения реакции $e^- + O_2^+ \rightarrow O(^3P) + O(^3P)$ от энергии падающего электрона E_e для различных значений напряженности f внешнего поля (в единицах f_a): кривая 1 соответствует $f = 0$; 2 — $f = 10^{-3}$; 3 — $f = 10^{-2}$; 4 — $f = 2 \cdot 10^{-2}$

волн соответствует своя замкнутая система уравнений. Амплитуда перехода $p\pi \rightarrow p\pi$ (с учетом первых трех колебательных состояний иона, $v = 0, 1, 2$) является решением системы уравнений, ранг матрицы которой равен 42. Следующие четыре амплитуды находятся из общей для них системы ранга 22. На рис. 1–4 представлены зависимости парциального сечения этого перехода от энергии E_e падающего электрона, напряженности f , частоты ω_f и угла θ_e .

Резонансная структура парциального сечения реакции (3) для четырех значений напряженности поля $f = 0, 10^{-3}, 10^{-2}, 2 \cdot 10^{-2}$ изображена на рис. 1. Видно, что наряду с обычными резонансными пиками (соответствующими напряженности $f = 0$) в «квазиэнергетической» структуре спектра возникают дополнительные (индуцированные полем) пики, отвечающие излучению кванта поля ($k = 1$). Наряду с брейт-вигнеровскими резонансами здесь могут возникать также фано-фешбаховские «антирезонансы», что является типичным поведением сечения реакции в подобных процессах [1, 2]. Сказанное наглядно проявляется в возникновении достаточно широкого «провала» сечения при малых энергиях электрона для напряженности $f = 10^{-3}$, который формируется за счет полевого смешивания с промежуточными состояниями $s\sigma, d\sigma, d\pi$ и $d\delta$ в оптической серии $k = 1$ для главного квантового числа $n = 2$.

Зависимость сечения от напряженности f поля (при $\omega_f = \omega_{f_*} \approx 29060 \text{ см}^{-1}$) показана на рис. 2. Она имеет колоколообразный вид с максимумом, распо-

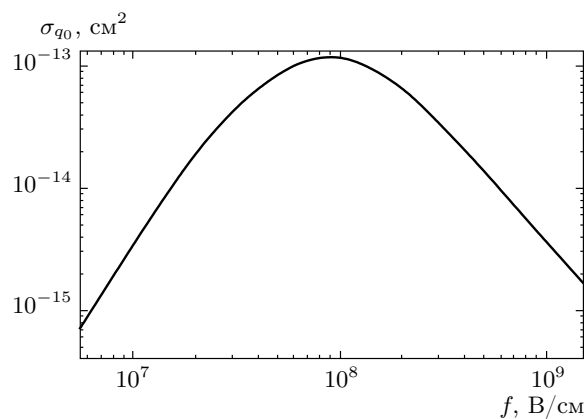


Рис. 2. Зависимость сечения реакции $e^- + O_2^+ \rightarrow O(^3P) + O(^3P)$ от напряженности f внешнего поля

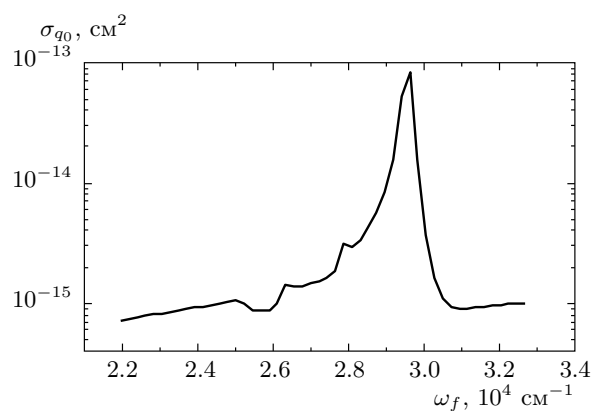


Рис. 3. Зависимость сечения реакции $e^- + O_2^+ \rightarrow O(^3P) + O(^3P)$ от частоты ω_f внешнего поля

ложенным в точке $f^* = 10^8 \text{ В/см}$. Это объясняется тем, что в слабых полях возмущение спектра пропорционально f , а при больших значениях напряженности f убывает пропорционально $1/f^2$ [1]. Важно отметить, что в максимуме сечения реакции возрастает более чем на два порядка.

Зависимость сечения от частоты ω_f лазерного излучения представлена на рис. 3 для энергии электрона $E_e = 0.05 \text{ эВ}$ и $f \approx f_*$. Эта зависимость также носит ярко выраженный резонансный характер; центральный пик находится на частоте $\omega_{f_*} \approx 29060 \text{ см}^{-1}$. Видно, что на левом крыле распределения частотный профиль содержит также отдельные пики, которые отвечают вкладу вышележащих ридберговских состояний. Для оптически разрешенных переходов $l\Lambda \rightarrow l_\beta\Lambda_\beta$ из промежуточных состояний $l\Lambda(2^{s+1}\Lambda)$ ридберговских (или валентных) конфигураций в преддиссоционные $l_\beta\Lambda_\beta(2^{s+1}\Lambda_\beta)$ рид-

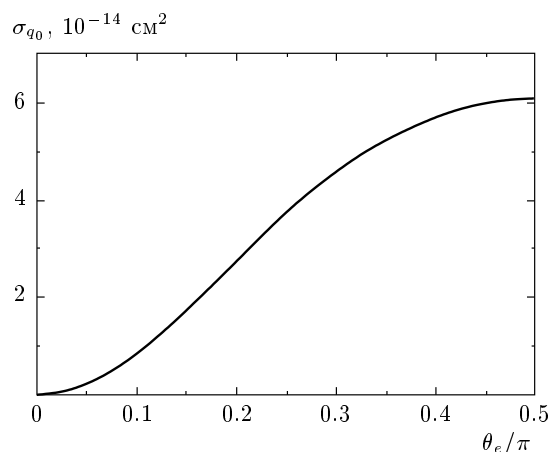


Рис. 4. Зависимость сечения реакции $e^- + O_2^+ \rightarrow O(^3P) + O(^3P)$ от угла θ_e между направлениями электронного пучка и вектора \mathbf{f}

берговские (или валентные) состояния имеет место следующее правило: максимум полевых матричных элементов $t_{\nu_k \nu_{k\pm 1}}^{f(l\Lambda, l\beta \Lambda\beta)}$ достигается для квантовых чисел $\Lambda = \Lambda_\beta + 2m$ при угле $\theta_e = 0$ между направлениями лазерного и электронного пучков и $\Lambda = \Lambda_\beta + 2m + 1$ при угле $\theta_e = \pi/2$, где $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$. Это открывает дополнительную возможность лазерного контроля реакции диссоциативной рекомбинации за счет вариации угла θ_e при заданной частоте ω_f .

Зависимость сечения от угла θ_e между направлением пучка электронов и вектора \mathbf{f} представлена на рис. 4. Показано, что максимум сечения распада в канал $^3P + ^3P$ через диссоциативное состояние $p\pi^1\Sigma_u^-$ достигается для угла $\theta_e = \pi/2$, когда электронный и лазерные пучки параллельны. Для других диссоциативных термов угловая зависимость сечения в зависимости от орбитальных моментов $l\Lambda$ падающего электрона существенно меняется. Результирующая картина угловой зависимости оказывается довольно сложной. Вместе с тем для каждого диссоциативного канала имеются преи-

мущественные интервалы, в которых относительные выходы продуктов реакции преобладают. Это указывает на прямую возможность регулировать величины парциальных сечений и тем самым реализовать лазерный контроль реакции. Таким образом, можно утверждать, что лазерное стимулирование реакции $e^- + O_2^+$ вполне возможно, так как квантовый выход в каждом независимом канале может быть увеличен на два-три порядка путем выбора соответствующих параметров излучения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 07-03-00592).

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. В. Голубков, М. Г. Голубков, А. Н. Романов, ЖЭТФ **121**, 573 (2002).
2. G. V. Golubkov, M. G. Golubkov, A. N. Romanov, and R. J. Buenker, Phys. Chem. Chem. Phys. **5**, 3174 (2003).
3. N. B. Delone and V. P. Krainov, *Atoms in Strong Light Fields*, Springer-Verlag, New York (1985).
4. Г. В. Голубков, Г. К. Иванов, А. С. Вартазарян, Хим. физика **12**(1), 16 (1993).
5. Г. В. Голубков, Г. К. Иванов, ЖЭТФ **104**, 3334 (1993).
6. Г. К. Иванов, ЖЭТФ **123**, 462 (2003).
7. С. О. Адамсон, Р. Дж. Бюнкер, Г. В. Голубков и др., Хим. физика **28**(4), 27 (2009).
8. M. G. Golubkov, S. O. Adamson, N. V. Apukhtina et al., in *Spectral Line Shapes*, Vol. 15; XIX ICSSL, Valladolid 2008, Spain, ed. by M. A. Gigosos and M. A. Gonzalez, Melville, New York (2008), p. 134.
9. А. С. Давыдов, *Теория атомного ядра*, Физматгиз, Москва (1958).