

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН**

**НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ УЗБЕКИСТАНА
имени МИРЗО УЛУГБЕКА**

На правах рукописи

УДК 539.186.22

ПЯК ПАВЕЛ ЭДУАРДОВИЧ

**МНОГОКВАНТОВЫЕ ФОТОПРОЦЕССЫ В АТОМАХ И
ГОМОЯДЕРНЫХ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛАХ В ПОЛЕ
ИНТЕНСИВНОГО ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ**

Специальность: 01.04.02 – Теоретическая физика

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Ташкент – 2011

Работа выполнена в Национальном Университете Узбекистана имени Мирзо Улугбека и в Отделе теплофизики Академии наук Республики Узбекистан

Научные руководители:

кандидат физико-математических наук,
с.н.с. Усаченко Владимир Иванович

доктор физико-математических наук,
проф. Иргазиев Бахадыр Файзуллаевич

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук,
в.н.с. Балтенков Аркадий Сергеевич

доктор физико-математических наук,
проф. Юсупов Джавдат Бакиджанович

Ведущая организация:

Физико-технический институт АН РУз

Защита состоится «___» _____ 2011 года в ___ час. ___ мин. на заседании Специализированного Совета Д.067.02.13 при НУУз имени Мирзо Улугбека, по адресу: 100174, г.Ташкент, Вузгорода, физический факультет (кабинет-музей академика С.Азимова) НУУз.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Национального университета Узбекистана имени Мирзо Улугбека.

Отзыв в двух экземплярах, заверенных печатью, просьба присылать по адресу Физического факультета Национального университета Узбекистана имени Мирзо Улугбека.

Автореферат разослан «___» _____ 2011 г.

**Ученый секретарь
Специализированного Совета
кандидат физ.-мат. наук**

К.Т. МИРТАДЖИЕВА

1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ДИССЕРТАЦИИ

Актуальность работы. Различные аспекты взаимодействия света с веществом являются предметом экспериментального и теоретического исследования на протяжении всей истории развития физики. Фундаментальную роль в этой проблеме играет взаимодействие излучения с изолированными атомами и молекулами как с простейшими микроскопическими объектами, которое в существенной степени определяет и взаимодействие на макроскопическом уровне. Появление и практическое использование новейших источников мощного когерентного (лазерного) электромагнитного (ЭМ) излучения в области интенсивностей порядка $10^{12} \div 10^{16}$ Вт/см² открыло не только возможность экспериментального наблюдения нового класса высоконелинейных многоквантовых явлений при взаимодействии такого излучения с атомами, молекулами и кластерами, но также привело к созданию новых направлений развития атомной и лазерной физики (например, нелинейная оптика, лазерная спектроскопия, рентгеновская лазерная физика, физика аттосекундных лазерных импульсов, лазерная плазма, и др.). Особый интерес среди указанных явлений представляют процессы фотостимулированной эмиссии, такие как многоквантовая надпороговая ионизация (НПИ) и генерация высших гармоник (ГВГ). Они интересны, прежде всего, тем, что в их динамических характеристиках содержится ценная информация о структуре физических систем, испускающих частицы, о механизмах эмиссии и о различных взаимодействиях в этих системах.

Характерной особенностью многоквантовых фото процессов является их высокая степень нелинейной зависимости от интенсивности воздействующего лазерного излучения, что свидетельствует о неприменимости теории возмущений для описания подобных явлений. Применение же численных расчетов, проведенных из первых принципов (*ab initio*) и без каких-либо упрощающих предположений, требует очень интенсивных, трудоемких и ресурсоемких вычислений на сверхмощных ЭВМ, что делает их реально осуществимыми лишь для простейших (водородоподобных) атомов и молекулярного иона H_2^+ и, кроме того, их результаты, как правило, плохо поддаются прозрачной физической интерпретации. В связи с этим, появилась необходимость в разработке альтернативных и/или модифицированных, более эффективных «сильно-полевых» методов, допускающих адекватную и прозрачную физическую интерпретацию наблюдаемых особенностей многоквантовых фото процессов.

Помимо фундаментального аспекта, проблема взаимодействия мощного лазерного излучения с веществом представляет также серьезный практический интерес. Особое значение в этом плане отводится рассмотрению многоквантовых фото процессов в молекулах, многоцентровая природа которых приводит к возникновению всевозможных внутримолекулярных интерференционных эффектов, проявляющихся в зависимости угловых и энергетических распределений испущенных фотоэлектронов и/или фотонов от особенностей формы и структуры молекул (орбитальной симметрии,

пространственной конфигурации, межъядерных расстояний). Благодаря разработанной и предложенной недавно экспериментальной технике, появилась реальная возможность манипулировать указанными параметрами молекул, а также их ориентацией относительно вектора поляризации ионизирующего лазерного излучения, что, в свою очередь, позволяет селективно влиять на протекание указанных фотопроцессов или их конкретные свойства и, тем самым, управлять ими. Такой «интерференционный» когерентный контроль не только возможен, но и эффективен и дает уникальную возможность получать фотоэлектронные и фотонные спектры с заранее заданными свойствами путем надлежащего выбора и/или подстройки одного или нескольких параметров воздействующего лазерного излучения. Всестороннее исследование и решение проблемы эффективного когерентного контроля элементарных многоквантовых фотопроцессов представляется крайне актуальным и необходимым, поскольку могло бы содействовать их практическому использованию. Например, использование молекул в качестве активной среды для процесса ГВГ могло бы содействовать созданию компактных источников интенсивного когерентного (лазерного) высокочастотного ЭМ излучения, плавно перестраиваемого в широком диапазоне частот от вакуумного ультрафиолета ($\geq 3 \cdot 10^9$ МГц) вплоть до мягкого рентгена ($\leq 3 \cdot 10^{12}$ МГц) включительно. В настоящий момент в мире пока не существует источников лазерного излучения с подобными свойствами. Между тем, такое излучение представляется наиболее оптимальным для практического использования в таких перспективных приложениях, как оптическая криптография и литография, формирование сверхкоротких (субфемтосекундных и аттосекундных) лазерных импульсов, а также томография (получение оптических изображений) и мониторинг биологических и молекулярных объектов с беспрецедентно высокой степенью пространственно-временного разрешения.

Степень изученности проблемы. Теоретическое описание многоквантовых фотопроцессов, представляет собой достаточно сложную математическую проблему, так как, в конечном счете, предполагает, что два взаимодействия сравнимой величины - взаимодействие с ЭМ полем лазерного излучения и кулоновское взаимодействие электронов с полем атомного или молекулярного остатка - должны учитываться одновременно и равным образом.

Проблема нелинейной ионизации имеет строгое решение только для модельной квантовой системы, в которой электрон находится в короткодействующем потенциале (Келдыш, 1964). Основной вывод данной модели о том, что многоквантовая ионизация и туннельный эффект в переменном поле являются двумя предельными случаями единого процесса ионизации экспериментально, качественно и количественно, подтверждается и для систем с кулоновским потенциалом. Однако какой-либо строгой и последовательной теории нелинейной ионизации систем, связанных кулоновским (или иным дальнедействующим) потенциалом, пока не получено. Похожая проблема существует и в теоретическом описании сопровождающих нелинейную ионизацию процессов, таких как ГВГ, перерассеяние на родительском ионе, многоэлектронная ионизация.

Существующие и развитые в настоящее время теоретические методы можно разделить на две группы: 1) методы непосредственного численного решения нестационарного уравнения Шредингера и 2) квазиклассические полуаналитические методы в рамках одноэлектронного S-матричного формализма приближения «сильного поля». Однако данные методы оказываются крайне неудобными (часто, даже бесполезными) при рассмотрении многоквантовых явлений в сложных (многоэлектронных) атомных или молекулярных системах. Так, например, при квазиклассическом рассмотрении процесса ГВГ в молекулах требуется учитывать классические траектории электрона в континууме, которые в этом случае становятся очень запутанными и крайне сложными для надежного трехмерного численного анализа. Кроме того, остается открытым вопрос о легитимности применения одноэлектронного приближения при описании таких систем в сильных лазерных полях. Между тем, в последнее время в современной атомной и лазерной физике отмечен особо повышенный интерес к различным фотопроцессам, протекающим в нейтральных молекулах под действием мощного лазерного излучения. В этой части малоизученными остаются эффекты, связанные с внутримолекулярной квантовой интерференцией, проявляющиеся, например, в высоком подавлении вероятности молекулярной НПИ, ее ориентационной зависимости и т.д. Отсутствие какой-либо последовательной и однозначной интерпретации данных явлений послужило мотивацией для создания альтернативной полностью квантово-механической «сильно-полевой» модели многоквантовых фотопроцессов в таких системах.

Связь диссертационной работы с тематическими планами НИР.

Диссертационная работа выполнена в НУУЗ им. МирзоУлугбека и в Отделе теплофизики (ОТФ) АН РУз в период 2006-2010 гг. в рамках научных проектов ГКНТ № ФА-Ф2-Ф103 Отдела теплофизики (ОТФ) АН РУз и № ОТ-Ф2-082 НУУЗ им. Мирзо-Улугбека, а также международного (узбекско-американского) научного проекта (гранта) #UZP1-2817-TA-06 Американского научного фонда CRDF (U.S. Civilian Research and Development Foundation).

Цель исследования. Теоретическое исследование многоквантовых фотопроцессов НПИ и ГВГ в многоэлектронных атомах и гомоядерных двухатомных молекулах. Выявление феномена внутримолекулярной квантовой интерференции в указанных процессах. Идентификация и адекватная физическая интерпретация в рамках данного феномена механизма, лежащего в основе наблюдаемого в экспериментах по НПИ повышения или подавления выхода ионов некоторых двухатомных молекул по сравнению с выходом ионов атомов, имеющих близкие к этим молекулам потенциалы ионизации. Проверка возможности эффективного когерентного контроля процесса ГВГ в молекулах: существенного повышения (на 2-3 порядка) эффективности генерации высших гармоник в определенных областях спектра, а также значительного увеличения общей протяженности высокочастотного «плато» спектров, то есть повышения максимально возможной частоты генерации.

Задачи исследования. Для достижения вышеуказанных целей сформулированы следующие задачи:

1. получить аналитические выражения для квантово-механических амплитуд и скоростей процессов НПИ и ГВГ в многоэлектронных атомах и гомоядерных двухатомных молекулах.

2. построить атомные орбитали (АО) и молекулярные орбитали (МО), рассматриваемых атомов и молекул, путем подходящего подбора квантово-химического метода и базиса пробных функций.

3. рассмотреть ориентационную зависимость скорости процесса НПИ: зависимость от угла между молекулярной осью и вектором поляризации внешнего линейно-поляризованного лазерного поля.

4. рассмотреть повышение или подавление вероятности НПИ молекул по сравнению с атомами, имеющих идентичные первые потенциалы ионизации, при разных интенсивностях лазерного поля ($10^{13} \div 10^{15}$ Вт·см⁻²). Анализируя свойства МО, используемых в расчетах, определить какие из них влияют на подавление или отсутствие подавления вероятности НПИ.

5. рассчитать интенсивности насыщения вероятности НПИ рассматриваемых атомов и молекул.

6. вычислить спектры высших гармоник для рассматриваемых атомов и молекул. Проанализировать влияние орбитальной симметрии и межъядерного расстояния на скорость процесса ГВГ, а также на частоту «отсечки» спектров.

7. проанализировать результаты расчетов, сопоставив их с известными экспериментальными данными и аналогичными расчетами зарубежных авторов.

Объект и предмет исследования. Объектом исследования являются изолированные многоэлектронные атомы благородных газов (*Ar* и *Xe*), простейшие гомоядерные двухатомные молекулы (*N*₂, *O*₂, *F*₂) и молекулярные ионы (*H*₂⁺), находящиеся под действием сильного ЭМ поля монохроматического лазерного излучения фиксированной (основной) частоты ω (в оптическом диапазоне частот) и большой интенсивности (порядка $10^{13} \div 10^{15}$ Вт·см⁻²). Энергия фотона предполагается гораздо меньшей характерных энергий связи (или потенциалов ионизации I_p) рассматриваемых атомов и молекул: $\hbar\omega \ll I_p$. Предметом исследования являются возникающие при таком взаимодействии многоквантовые фотопроцессы НПИ и ГВГ, характеризующиеся поглощением в одном элементарном акте взаимодействия большого количества фотонов $N \geq N_0$, где $N_0 = [I_p/\hbar\omega] + 1 \gg 1$ - минимальная степень многоквантовости фотопроцесса (здесь $[x]$ обозначает целую часть переменной x).

Методы исследований. Для получения амплитуд и скоростей многоквантовых фотопроцессов используются методы нерелятивистской квантовой механики, не сводящиеся к конечным порядкам теории возмущений: одноэлектронный S-матричный формализм приближения «сильного поля» (ПСП), метод «существенных состояний» и связанное с ним так называемое «полюсное приближение». Применение этих методов позволяет максимально полно представить результаты в аналитическом виде, прибегая к численным расчетам лишь в случае крайней необходимости, что существенно облегчает

физическую интерпретацию исследуемых явлений. Моделирование исходных (невозмущенных лазерным полем) волновых функций квантовых систем осуществляется в рамках приближения АО и МО (одноэлектронное приближение). Для построения АО используются более точные, в отличие от стандартных, модифицированные базисы гауссова типа. Для построения МО применяется приближение молекулярной орбитали в виде линейной комбинации атомных орбиталей, образующих молекулу (приближение МО-ЛКАО). Расчеты АО и МО проводятся с применением современных квантово-химических методов теории функционала электронной плотности (ТФП), позволяющих с любой точностью учитывать энергию коррелированного движения электронов (корреляционную энергию). Для реализации численных расчетов на ЭВМ применялись современные программные пакеты MathCad, Gaussian, Gamess.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Квантово-механическая модель КС МО-ПСП для описания процесса надпороговой ионизации гомоядерных двухатомных молекул, основанная на приближении «сильного поля» (ПСП) с применением калибровки «скорости» (КС) для гамильтониана электромагнитного взаимодействия и приближения линейной комбинации атомных и молекулярных орбиталей (МО-ЛКАО) для моделирования начальных волновых функций.

2. Метод построения «правильных» молекулярных орбиталей, позволяющих, в рамках модели КС МО-ПСП, адекватно воспроизводить экспериментально наблюдаемые ориентационные зависимости, явление подавления и отсутствие подавления вероятности надпороговой ионизации гомоядерных двухатомных молекул.

3. Физический механизм, объясняющий подавление или отсутствие подавления вероятности надпороговой ионизации некоторых двухатомных молекул по сравнению с атомами (имеющих идентичные первые потенциалы ионизации) как суммарный результат двух конкурирующих явлений: внутримолекулярной квантовой интерференции и расширения внешней электронной оболочки молекулы в зависимости от степени электронной корреляции (межэлектронного или отталкивательного взаимодействия).

5. Квантово-механическая модель КС МО-ПСП для описания процесса генерации высших гармоник в гомоядерных двухатомных молекулах, основанная на комбинированном использовании двух «сильно-полевых» методов: 1) приближения «сильного поля» (ПСП) с применением калибровки «скорости» (КС) для гамильтониана ЭМ взаимодействия и метода МО-ЛКАО для моделирования начальных волновых функций, и 2) метода «существенных состояний».

6. Выводы о принципиальной возможности эффективного когерентного контроля процесса генерации высших гармоник в молекулах: путем изменения (подбора) параметров молекул (межъядерного расстояния, орбитальной симметрии) возможно а) существенное повышение (на 2-3 порядка) эффективности генерации высших гармоник в определенных областях спектра, б) значительное увеличение общей протяженности высокочастотного «плато»

спектров, то есть повышение максимально возможной частоты генерации, с) воздействие на структуру всего спектра в целом или группы высших гармоник.

Научная новизна работы определяется тем, что в диссертации впервые:

1. Развита и применена полностью квантово-механическая модель процесса НПИ многоэлектронных атомов и молекул, моделируемых в рамках одноэлектронного приближения (АО и МО) с использованием модифицированных базисов гауссова типа. Модель позволяет адекватно воспроизводить экспериментально наблюдаемые ориентационные зависимости, подавление и отсутствие подавления вероятности НПИ молекул.

2. Сформулированы и решены основные проблемы моделирования АО и МО при их использовании для изучения многокантовых фотопроцессов.

3. Идентифицирован физический механизм, лежащий в основе подавления или отсутствия подавления вероятности НПИ гомоядерных двухатомных молекул по сравнению с атомами, как суммарный результат двух конкурирующих явлений: внутримолекулярной квантовой интерференции и расширения внешней электронной оболочки молекулы в зависимости от степени электронной корреляции (межэлектронного взаимодействия).

4. Развита и применена полностью квантово-механическая модель процесса ГВГ, протекающего в существенно многоэлектронных и многоатомных системах под воздействием мощного лазерного излучения, позволяющая адекватно воспроизводить экспериментально наблюдаемое повышение частоты «отсечки» высокоэнергетического плато и значительное увеличение (на 2-3 порядка) эффективности генерации высших гармоник.

Научная и практическая значимость результатов исследования.

1. Установлена процедура моделирования «правильных» АО и МО, для исследования задач атомной и лазерной физики. Данная процедура позволяет получать более точные волновые функции квантовых систем, которые не могут быть получены путем применения стандартных квантово-химических базисов пробных функций и Хартри-Фоковских методов расчета АО и МО.

2. Доказана принципиальная возможность эффективного когерентного контроля многоквантовых фотопроцессов НПИ и ГВГ в гомоядерных двухатомных молекулах. Показано, что «интерференционный» когерентный контроль не только возможен, но и эффективен и дает уникальную возможность получать фотоэлектронные и фотонные спектры с заранее заданными свойствами путем надлежащего выбора и/или подстройки одного или нескольких параметров молекул и воздействующего лазерного излучения.

Реализация результатов. Диссертация представляет собой фундаментальное исследование. Предложенные в ней современные теоретические расчетные методы позволяют вполне адекватно анализировать физические явления, возникающие при взаимодействии атомов и молекул с сильными ЭМ полями. Их практическая реализация не требует использования дорогостоящих ЭВМ.

Апробация работы. Изложенные в диссертационной работе результаты докладывались на: семинаре при специализированном совете Д.067.02.13 № 9 (2.12.2010 г.); семинаре при Отделе теплофизики АН РУз (14.09.2010 г.);

конференции The 9th Joint Uzbek-Korea Symposium NANOSCIENCE, Problem and Prospects Quantum Functional Materials and Devices, Devices, (Октябрь, 2010 г.).

Опубликованность результатов. По материалам диссертации опубликовано 11 научных статей: из них 3 в реферируемых научных журналах, 8 в сборниках трудов международных конференций.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из Введения, трех глав, заключения, двух приложений и списка литературы из 108 наименований. Она изложена на 154 страницах, среди которых 129 страниц основного текста включая 22 рисунка и 3 таблицы.

Личный вклад диссертанта. В работах, выполненных совместно с научными руководителями, вклад автора диссертации был определяющим. Автор выполнил основные численные и аналитические расчеты, активно участвовал в обсуждениях постановки задач и при анализе полученных результатов. Обобщение результатов и основные выводы диссертации сформулированы лично автором.

2. ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во Введении обоснована актуальность темы диссертации, определены объект и предмет исследования, сформулированы цель работы, основные задачи, научная новизна, практическая значимость результатов исследования, положения, выносимые на защиту.

Первая глава имеет преимущественно обзорный и общеметодологический характер. В данной главе дается краткая характеристика существующих в настоящее время моделей исследования многоквантовых фотопроцессов в атомной и лазерной физике. Излагается общий одноэлектронный S-матричный формализм как основа для описания свободно-свободных, связанно-свободных, свободно-связанных и связанно-связанных многоквантовых переходов любых квантовых систем в сильных нестационарных полях, вне рамок применимости теории возмущений. Представлено приближение «сильного поля», позволяющее строить надежные и математически более простые модели указанных фотопроцессов, выводы которых поддаются явной физической интерпретации. Даются основные соотношения одноэлектронной теории многоквантовой НПИ.

В настоящей работе рассмотрение фотопроцессов проводится в нерелятивистском приближении, что оправдано для широкого круга задач взаимодействия с сильными ЭМ полями, в большом диапазоне частот и интенсивностей.

В экспериментах по взаимодействию с импульсным лазерным излучением граничные условия таковы, что квантовая система в начальной и конечной стадиях импульса находится в свободном от воздействия лазерного поля состоянии. Тогда исследуемый фотопроцесс соответствует задаче:

$$\begin{aligned}\hat{H}(\vec{r}, t) &= \hat{H}_0(\vec{r}) + \hat{W}(\vec{r}, t) \\ \lim_{t \rightarrow \pm\infty} \hat{W}(\vec{r}, t) &= 0 \text{ или } \lim_{t \rightarrow \pm\infty} \hat{H}(\vec{r}, t) = \hat{H}_0(\vec{r})\end{aligned}\quad (1)$$

где $\hat{H}_0(\vec{r}) = \hat{T} + \hat{V}(\vec{r})$ - гамильтониан атома/молекулы в отсутствие лазерного поля; $\hat{T}$ - оператор кинетической энергии; $\hat{V}(\vec{r})$ - некоторый «эффективный» одноэлектронный связывающий потенциал. Взаимодействие $\hat{W}(\vec{r}, t)$ с ЭМ полем в калибровке Кулона и дипольном приближении (справедливом в оптической области частот для рассматриваемых интенсивностей лазерного излучения) принимает форму:

$$\hat{W}(\vec{r}, t) = -\frac{1}{c} \vec{A}(t) \hat{\vec{p}} + \frac{1}{2c^2} \vec{A}^2(t) \quad (2)$$

где $\hat{\vec{p}} = -i\vec{\nabla}$ - оператор обобщенного импульса; $\vec{A}(t)$ - векторный потенциал ЭМ поля, не зависящий от координат электрона $\vec{r}$ в дипольном приближении и принимающий в случае линейно-поляризованного ЭМ поля с вектором напряженности $\vec{E}$, частотой ω и единичным вектором поляризации $\vec{e}$ вид:

$$\vec{A}(t) = \frac{c}{\omega} \vec{E}(t) = \vec{e} \frac{c}{\omega} E \sin(\omega t) \quad (3)$$

где E - модуль напряженности ЭМ поля. Здесь и везде далее используется атомная система единиц, если иное не оговаривается особо: $e = m_e = \hbar = 1$ ат.ед., где e - заряд электрона, m_e - его масса, $\hbar$ - постоянная Планка.

Согласно S-матричному формализму, амплитуда процесса НПИ может быть представлена в виде:

$$(S-1)_{fi} = -i \int_{-\infty}^{+\infty} dt \langle \Psi_f^{(-)}, \hat{W} \Phi_i \rangle \quad (4)$$

$$\lim_{t \rightarrow +\infty} \Psi_f^{(-)}(\vec{r}, t) = \Phi_f(\vec{r}, t)$$

где $\Phi_i(\vec{r}, t)$ - состояние квантовой системы в отсутствие лазерного поля, удовлетворяющее уравнению Шредингера с гамильтонианом $\hat{H}_0(\vec{r})$; $\Psi_f^{(-)}(\vec{r}, t)$ - решение задачи (1). Матричный элемент (4) определяет амплитуду перехода из заранее известного начального состояния $\Phi_i(\vec{r}, t)$ (подготавливаемое вначале эксперимента до взаимодействия с лазерным импульсом) в некоторое конечное состояние $\Phi_f(\vec{r}, t)$.

Так как точное решение $\Psi(\vec{r}, t)$ задачи (1) неизвестно, то возникает необходимость в применении разумных приближений. Одним из главных приближений при рассмотрении многоквантовых фотопроцессов является приближение «сильного поля». Его сущность заключается в том, что в каждый момент временной эволюции рассматриваемой системы одно из двух сильных взаимодействий - либо стационарное взаимодействие $\hat{V}(\vec{r})$, либо нестационарное взаимодействие $\hat{W}(\vec{r}, t)$ - является гораздо менее существенным по сравнению с другим. При рассмотрении процесса НПИ естественно предположить для состояний непрерывного спектра более важную роль играет ЭМ взаимодействие $\hat{W}(\vec{r}, t)$ с сильным лазерным полем.

Математически это выражается в том, что точную волновую функцию электрона в континууме можно приближенно представить в виде:

$$\Psi^{(-)}(\vec{r}, t) \approx \psi_{\vec{p}}(\vec{r}, t) \quad (5)$$

где $\psi_{\vec{p}}(\vec{r}, t)$ - волновая функция, описывающая свободное движение электрона в ЭМ поле и удовлетворяющая уравнению Шредингера с гамильтонианом $\hat{H}_F(\vec{r}, t) = \hat{T} + \hat{W}(\vec{r}, t)$. Данная задача не имеет решений в виде связанных состояний, а для состояний непрерывного спектра допускает точные решения – так называемые решения Волкова-Гордона, впервые полученные Волковым:

$$\psi_{\vec{p}}(\vec{r}, t) = (2\pi)^{-3/2} \cdot \exp \left(i \cdot (\vec{p} \cdot \vec{r}) - \frac{i}{2} \int_{-\infty}^t \left(\vec{p} - \frac{1}{c} \cdot \vec{A}(t') \right)^2 dt' \right) \quad (6)$$

В итоге, амплитуда (4) процесса НПИ может быть представлена в виде:

$$(S-1)_{fi} = -i \int_{-\infty}^{+\infty} dt \langle \psi_{\vec{q}}(\vec{r}, t), \hat{W}(\vec{r}, t) \Phi_i(\vec{r}, t) \rangle \quad (7)$$

Критерии применимости приближения «сильного поля» в применении к процессу НПИ могут быть получены, оценив характерные энергии образуемых в данном процессе фотоэлектронов. В общем случае, процесс нелинейной ионизации любой квантовой системы в сильном лазерном поле может быть охарактеризован так называемым параметром адиабатичности $\gamma = \omega \sqrt{2I_p} / E$ (Келдыш, 1964), где I_p - потенциал ионизации рассматриваемого атома или молекулы. При $\gamma \gg 1$ реализуется многофотонный предельный случай; при $\gamma \ll 1$ - туннельный. Для оптической области частот и интенсивностей $10^{13} \div 10^{15}$ Вт/см², рассматриваемых в настоящей работе, $\gamma \leq 1$ и ионизация имеет существенно надпороговый характер (экспериментальный факт), то есть соответствует большим порядкам многоквантовости N ($N \gg 1$) и образованию соответственно большого количества (порядка N) фотоэлектронных пиков в континууме (с энергиями кратными основной лазерной частоте). Следовательно, в случае больших N соответствующие энергии фотоэлектронов в континууме могут достигать нескольких десятков электрон-вольт, что значительно превышает характерные потенциалы ионизации. Понятно, что в этих условиях, влияние связывающего (атомного или молекулярного) потенциала $\hat{V}(\vec{r})$ может оказаться существенным лишь для наиболее медленных фотоэлектронов, соответствующих только первым нескольким (низкоэнергетическим) фотоэлектронным пикам, вклад которых в полную амплитуду процесса НПИ не является определяющим по сравнению с подавляющим вкладом всех остальных, более высокоэнергетических фотоэлектронов. Действительно, энергетический спектр надпороговых фотоэлектронов, имеющий универсальную структуру для атомов и молекул, показывает, что значительный вклад в полную скорость процесса НПИ вносят фотоэлектроны вплоть до энергий $\varepsilon_{\vec{p}} \approx (2 \div 3) U_p$ (здесь $U_p = E^2 / 4\omega^2 = I / 4\omega^2$ – так называемый пондеромоторный потенциал или средняя по оптическому периоду энергия колебательного движения электрона в

лазерном поле с напряженностью E (интенсивностью I) и частотой ω). Для указанных параметров лазерного поля $U_p \approx (20-60)$ эВ и, следовательно, $\varepsilon_{\vec{p}} \approx (40-120)$ эВ. Характерные же потенциалы ионизации рассматриваемых квантовых систем $I_p \approx 10-15$ эВ. То есть приближение «сильного поля» в процессе НПИ можно считать достаточно оправданным.

После интегрирования (7) по времени, амплитуда процесса НПИ принимает вид:

$$(S-1)_{fi} = -2\pi i C(\kappa) F_i(\vec{p}) \sum_{N=N_0}^{\infty} (U_p - N\omega) \cdot G_{-N} \left(\frac{\vec{E} \cdot \vec{p}}{\omega^2}; \frac{U_p}{2\omega} \right) \cdot \delta(\varepsilon_{\vec{p}} + I_p + U_p - N\omega) \quad (8)$$

где $F_i(\vec{p}) = \langle \vec{p} | \Phi_i(\vec{r}) \rangle$ - Фурье-образ волновой функции $\Phi_i(\vec{r})$ исходного связанного состояния ионизируемой системы; $C(\kappa) = (2\kappa I_p / E_0)^{Z/\kappa}$ - кулоновская поправка ($\kappa = \sqrt{2I_p}$ - атомный импульс); $G_n(x; y)$ - обобщенная функция Бесселя двух действительных аргументов:

$$G_n(x; y) = \sum_{s=-\infty}^{\infty} J_{n-2s}(x) \cdot J_s(y) \quad (9)$$

здесь $J_s(y)$ - обычная функция Бесселя первого рода s -го порядка от действительного аргумента x .

За счет наличия дельта функции Дирака δ с правой стороны (8), энергии испущенных электронов не могут принимать произвольные значения и определяются из соотношения $\varepsilon_{\vec{p}}^{(N)} = \vec{p}_N^2 / 2 = N\omega - I_p - U_p$.

Полная скорость НПИ получается из (8) путем интегрирования по всем углам и суммирования по всем энергиям вылета фотоэлектронов:

$$\Gamma_{ion}(I) = \sum_{N=N_0}^{\infty} \frac{C^2(\kappa) p_N}{(2 \cdot \pi)} \cdot (U_p - N \cdot \omega)^2 \cdot \int d\Omega_{\vec{p}} \cdot |F_i(\vec{p}_N)|^2 \cdot G_{-N}^2 \left(\frac{\vec{E} \cdot \vec{p}_N}{\omega^2}; \frac{U_p}{2\omega} \right) \quad (10)$$

Таким образом, в рамках применяемого подхода, вся информация об ионизируемой системе содержится в конечных выражениях в виде потенциала ионизации I_p и Фурье-образа $F_i(\vec{p})$ волновой функции исходного связанного (как правило, основного) состояния.

В дипольном приближении запись взаимодействия $\hat{W}(\vec{r}, t)$ в форме (2) не является единственной. В некоторых работах по исследованию многоквантовых фотопроцессов предпочитают использовать другую форму записи $\hat{W}(\vec{r}, t)$

$$\hat{W}(\vec{r}, t) = \vec{r} \cdot \vec{E}(t), \quad (11)$$

к которой можно прийти с помощью калибровочных преобразований поля. Часто используют специфическую терминологию и говорят, что форма ЭМ взаимодействия (2) записана в калибровке «скорости», а форма (11) - в калибровке «длины». Однако применение (11) не вполне оправдано, так как амплитуда перехода (4) не является калибровочно-инвариантной и, следовательно, расчеты в новой калибровке могут быть ошибочны.

Глава II диссертации посвящена рассмотрению процесса НПИ многоэлектронных атомов и гомоядерных двухатомных молекул. Рассмотрено влияние феномена внутримолекулярной (двухцентровой) квантовой интерференции на протекание процесса НПИ: ориентационные эффекты, подавление или отсутствие подавления вероятности НПИ молекул по сравнению с атомами.

Одноэлектронную волновую функцию атома (атомную орбиталь) можно представить в виде:

$$\Phi_i(\vec{r}) = \sum_{v=1}^N c_{i,v} \chi_v(\vec{r}), \quad (12)$$

а одноэлектронную волновую функцию двухатомной молекулы (молекулярную орбиталь), согласно приближению МО-ЛКАО, можно представить в виде:

$$\Phi_i(\vec{r}; \vec{R}_1, \vec{R}_2) = \sum_{v=1}^N c'_{iv} \chi_v(\vec{r}, -\vec{R}/2) + \sum_{v=1}^N c''_{iv} \chi_v(\vec{r}, \vec{R}/2), \quad (13)$$

где $\chi_v(\vec{r})$ - удобные в расчетах пробные базисные функции, обеспечивающие хорошее приближение к истинной волновой функции (например, возле ядер и на больших расстояниях от них) и центрированные на ядрах с радиус-векторами $\vec{R}_1 = -\vec{R}/2$ и $\vec{R}_2 = \vec{R}/2$; R – равновесное межъядерное расстояние; N – произвольное число, определяющее размер базиса, c_{iv} – коэффициенты разложения, искомые из вариационного метода Ритца. Наиболее удобными в расчетах являются гауссовы базисные функции, допускающие аналитическое вычисление обменных и кулоновских интегралов. Хорошо подобранные гауссовы функции достаточно хорошо воспроизводят кулоновскую асимптотику.

Задача моделирования состоит в выборе подходящего базиса функций $\chi_v(\vec{r})$ и подходящего метода расчета коэффициентов c_{iv} . В настоящей работе в качестве такого метода применяется точный и гибкий метод ТФП с использованием модели LB_α (van Leuwen–Baerends) для внутримолекулярного связывающего потенциала, который учитывает и обменный и корреляционный потенциалы в приближении локальной спиновой плотности (ПЛСП):

$$V_{\chi c}^{LB\alpha} = \alpha V_{\chi}^{\text{ПЛСП}}(\vec{r}, t) + \beta V_c^{\text{ПЛСП}}(\vec{r}, t) \quad (14)$$

Первый член (с коэффициентом α) описывает обменный, а второй (с коэффициентом β) – корреляционный потенциалы в ПЛСП.

Коэффициенты α и β подбираются при определенном выборе базиса пробных функций так, чтобы обеспечить: а) требование теоремы вириала; б) известным условиям симметрии для АО и МО; в) совпадение энергий связи орбиталей с потенциалами ионизации (теорема Кумпанса); г) правилу заполнения электронных оболочек (например, в порядке убывания энергий в N_2 : $3\sigma_g$, $1\pi_u$, и $2\sigma_u$); д) отсутствие локальных минимумов полной энергии моделируемых атомов или молекул. Однако, выполнение условий (а-д) недостаточно для однозначного определения в каждой точке пространства значений электронной плотности, от которой как раз и зависят окончательные значения амплитуд многоквантовых фото процессов. Поэтому в настоящей

работе была предложена процедура построения «правильных» АО и МО, которая позволяет находить базисы пробных функций и коэффициенты α и β (иначе обменно-корреляционный потенциал), более тонко учитывающих особенности структуры АО и МО и соответствующие им распределения электронной плотности. Согласно этой процедуре к условиям (а-д) прибавляется еще одно требование при моделировании АО и МО, совместное выполнение которых позволяет получать однозначно определенные АО и МО. Для молекул N_2 , O_2 и F_2 такими требованиями являются экспериментально известные ориентационные зависимости вероятности НПИ данных молекул. То есть, моделирование МО молекул N_2 , O_2 и F_2 осуществляется так, чтобы выполнялись условия (а-д) и так и расчеты ориентационных зависимостей НПИ с этими МО, совпадали с экспериментами. Расчеты, проведенные согласно данной процедуре привели к следующим значениям для коэффициентов α : $\alpha(N_2)=1.11$, $\alpha(F_2)=1.01$, $\alpha(O_2)=1.745$. При этом коэффициент β во всех случаях полагался равным единице $\beta=1$, так как, в конечном счете, значение имеет относительный вклад обменной и корреляционной энергии.

Благодаря многоцентровой природе и идентичности атомных ядер гомоядерной двухатомной молекулы, полная амплитуда НПИ (7), после подстановки в нее выражения (13) для МО, будет представлять собой когерентную суперпозицию амплитуд переходов электронов, локализованных вблизи каждого из физически эквивалентных атомных центров, в одни и те же конечные состояния (в данном случае $\psi_{\vec{p}}(\vec{r}, t)$). В результате такой суперпозиции амплитуда (7) и, следовательно, полная скорость процесса НПИ (10) будут выражаться через тригонометрические факторы $\cos[(\vec{p}_N \cdot \vec{R})/2]$ и $\sin[(\vec{p}_N \cdot \vec{R})/2]$, которые играют важную роль при объяснении особенностей НПИ молекул в рамках феномена внутримолекулярной квантовой интерференции.

Подставляя (13) в (10), в предположении, что молекулярная ось направлена вдоль оси Z, получим полную скорость НПИ i -ой МО $\Phi_i(\vec{r}; \vec{R}_1, \vec{R}_2)$ с четной симметрией (gerade):

$$\Gamma_{ion}^{(i)}(I, \Theta) = \sum_{N=N_0}^{\infty} \frac{C^2(\kappa) p_N}{(2 \cdot \pi)} (U_p(I) - N \cdot \omega)^2 \cdot \int d\Omega_{\vec{p}} G_{-N}^2 \left(\frac{\vec{E} \cdot \vec{p}}{\omega^2}; \frac{\eta(I)}{2} \right) \times \\ \times \left| \sum_k^{k_{\max}} 2\tilde{\varphi}_k(\vec{p}_N) \cdot \begin{cases} \cos[(\vec{p}_N \cdot \vec{R})/2]: & \text{чётное } l_k \\ \sin[(\vec{p}_N \cdot \vec{R})/2]: & \text{нечётное } l_k \end{cases} \right|^2 \quad (15)$$

и с нечетной симметрией (ungerade):

$$\Gamma_{ion}^{(i)}(I, \Theta) = \sum_{N=N_0}^{\infty} \frac{C^2(\kappa) p_N}{(2 \cdot \pi)} (U_p(I) - N \cdot \omega)^2 \cdot \int d\Omega_{\vec{p}} G_{-N}^2 \left(\frac{\vec{E} \cdot \vec{p}}{\omega^2}; \frac{\eta(I)}{2} \right) \times \\ \times \left| \sum_k^{k_{\max}} 2\tilde{\varphi}_k(\vec{p}_N) \cdot \begin{cases} \cos[(\vec{p}_N \cdot \vec{R})/2]: & \text{нечётное } l_k \\ \sin[(\vec{p}_N \cdot \vec{R})/2]: & \text{чётное } l_k \end{cases} \right|^2, \quad (16)$$

где $k_{\max}$ - число заполненных АО для каждого атома, составляющего молекулу (для гомоядерных двухатомных молекул N_2 , O_2 , F_2 , составленных из элементов

второго периода, $k_{\max}=5$: $1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$; l_k – квантовое число углового момента k -ой АО, а $m_k+j_k=l_k$; Θ – угол между молекулярной осью $\vec{R}$ (осью Z) и вектором поляризации $\vec{E}$ внешнего лазерного поля; $\tilde{\varphi}_k(\vec{p}_N)$ – Фурье-образ k -ой АО. Зависимость от угла Θ содержится в скалярном произведении $\vec{E} \cdot \vec{p}$ и может быть выражена по формулам сферической тригонометрии:

$$\vec{E} \cdot \vec{p} = E \cdot p \cdot \cos \theta = E \cdot p \cdot (\cos(\Theta) \cos(\theta_{\vec{p}}) + \sin(\Theta) \sin(\theta_{\vec{p}}) \cos(\varphi_{\vec{p}})),$$

где θ – угол между вектором поляризации $\vec{E}$ и направлением вылета фотоэлектронов; $\theta_{\vec{p}}$, $\varphi_{\vec{p}}$ – полярный и азимутальный углы вылета фотоэлектронов относительно молекулярной оси.

Одним из проявлений внутримолекулярной квантовой интерференции является ориентационная зависимость скорости НПИ $\Gamma_{ion}(I, \Theta)$, то есть зависимость от угла Θ между молекулярной осью $\vec{R}$ и вектором поляризации $\vec{E}$ лазерного поля. Данная зависимость определяется угловой зависимостью обобщенной функции Бесселя и видом симметрии (связывающая или антисвязывающая) наивысшей заполненной молекулярной орбитали (НЗМО). Так, связывающая $3\sigma_g$ НЗМО молекулы N_2 гораздо более эффективно ионизируется, если вектор напряженности $\vec{E}$ лазерного поля направлен параллельно межъядерной молекулярной оси $\vec{R}$, то есть при $\Theta=0$ (см. рис.1). В то время как $1\pi_g$ НЗМО молекул O_2 и F_2 – при углах Θ равных $\pi/4$, $3\pi/4$, $5\pi/4$, $7\pi/4$ (см. рис.2 и рис.3).

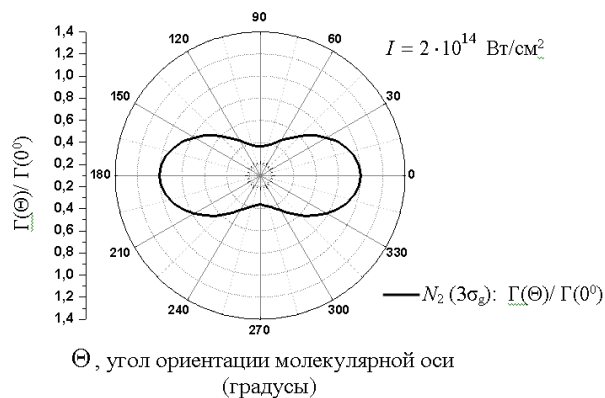


Рис.1. Ориентационная зависимость ионизации молекулы N_2

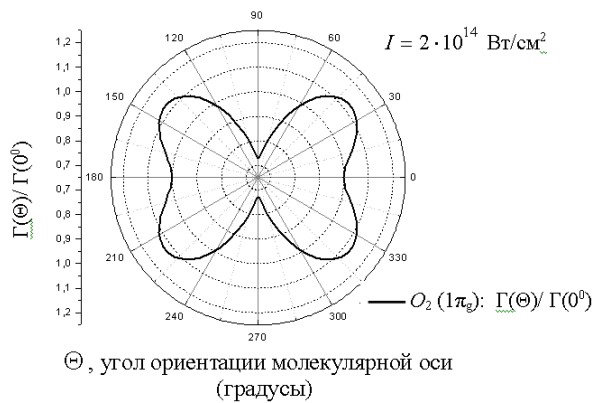


Рис.2. Ориентационная зависимость ионизации молекулы O_2

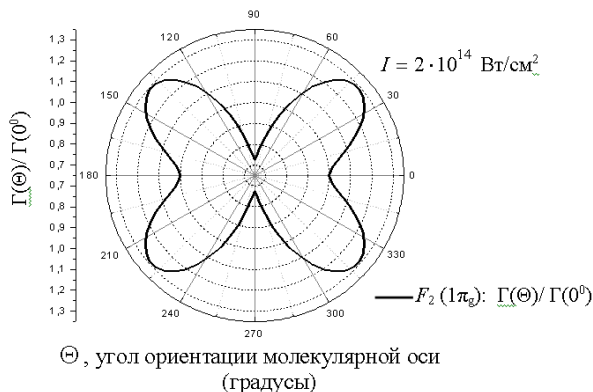


Рис.3. Ориентационная зависимость ионизации молекулы F_2

Это объясняется тем, что связывающие и антисвязывающие МО, имеют разное соотношение вкладов $\cos[(\vec{p}_N \cdot \vec{R})/2]$ и $\sin[(\vec{p}_N \cdot \vec{R})/2]$ в полной скорости НПИ $\Gamma_{ion}(I, \Theta)$, в результате чего для связывающих σ_g МО выход электронов максимален вдоль (при $\theta_{\vec{p}} \approx 0$) и минимален в поперечном (при $\theta_{\vec{p}} \approx \pi/2$) к молекулярной оси направлении. В то время как для антисвязывающих π_g МО, выход электронов максимален при углах $\theta_{\vec{p}}$ равных $\pi/4$, $3\pi/4$, $5\pi/4$ и $7\pi/4$, и минимален при углах $\theta_{\vec{p}}$ равных 0 , $\pi/2$, π и $3\pi/2$. С учетом угловой зависимости обобщенной функции Бесселя, которая максимальна при $\Theta \approx \theta_{\vec{p}}$, ориентационные зависимости $\Gamma_{ion}(I, \Theta)$, представленные на рис.1-3, полностью оправданы. Данные ориентационные зависимости хорошо согласуются с экспериментальными данными (Litvinyuk & Lee, 2003; Pavicic & Rayner, 2007).

Другим проявлением внутримолекулярной квантовой интерференции является наблюдаемое повышение (например, N_2 по сравнению с Ar) или высокое подавление (например, O_2 по сравнению с Xe) вероятности НПИ некоторых гомоядерных двухатомных молекул по сравнению с вероятностью НПИ их атомных «двойников» (имеющих с молекулами идентичные первые потенциалы ионизации). Данное явление достаточно хорошо объясняется на основе конструктивной или, соответственно, деструктивной квантовой интерференции. При ионизации связывающих орбиталей с σ_g -симметрией (подобно $3\sigma_g$ в N_2) внутримолекулярная квантовая интерференция конструктивна и, следовательно, выход электронов максимален, а при ионизации антисвязывающих орбиталей с π_g -симметрией (подобно $1\pi_g$ в O_2) – деструктивна, что приводит к минимальному выходу электронов. Действительно, для σ_g орбиталей, определяемых, главным образом, членом с тригонометрическим фактором $\cos[(\vec{p}_N \cdot \vec{R})/2]$, $\Gamma_{ion}(I, \Theta)$ будет максимально в относительно низкоэнергетической части спектра ($p_N R/2 \approx 0$), а для π_g орбиталей, определяемых, главным образом, членом с тригонометрическим фактором $\sin[(\vec{p}_N \cdot \vec{R})/2]$, $\Gamma_{ion}(I, \Theta)$ будет минимально в той же части спектра. С другой стороны известно, что полная скорость НПИ $\Gamma_{ion}(I, \Theta)$ определяется, главным образом, низкоэнергетической частью спектра, что и объясняет указанную выше интерференцию. В итоге полная скорость НПИ $\Gamma_{ion}(I, \Theta)$ будет либо повышена, либо подавлена (см. рис.4 и рис.5). Эти выводы подтверждаются экспериментами, представленными вместе с расчетами. Следует заметить, что, в общем случае, для сопоставления расчетов с экспериментами необходимо вычислить ионный сигнал, который, в связи с пространственно-временной неоднородностью лазерного импульса $I(\vec{r}, t)$, выражается через интеграл по пространству и времени от экспоненциальной функции полной скорости НПИ $\Gamma_{ion}(I, \Theta)$. Однако для проведения данных расчетов необходимо выполнить очень интенсивные, трудоемкие и ресурсоемкие вычисления на сверхмощных

ЭВМ. Но в настоящем исследовании они не играют принципиальную роль, так как основная задача заключается в рассмотрении влияния эффектов внутримолекулярной квантовой интерференции на процесс НПИ, чего можно добиться простым сравнением. Кроме того, полная скорость НПИ $\Gamma_{ion}(I, \Theta)$ достаточно хорошо описывает поведение ионного сигнала в пределах интенсивностей $I < I_{нас}$ (где $I_{нас}$ - интенсивность насыщения ионного сигнала), где ионный сигнал прямо пропорционален интегралу от $\Gamma_{ion}(I, \Theta)$ по пространству и времени.

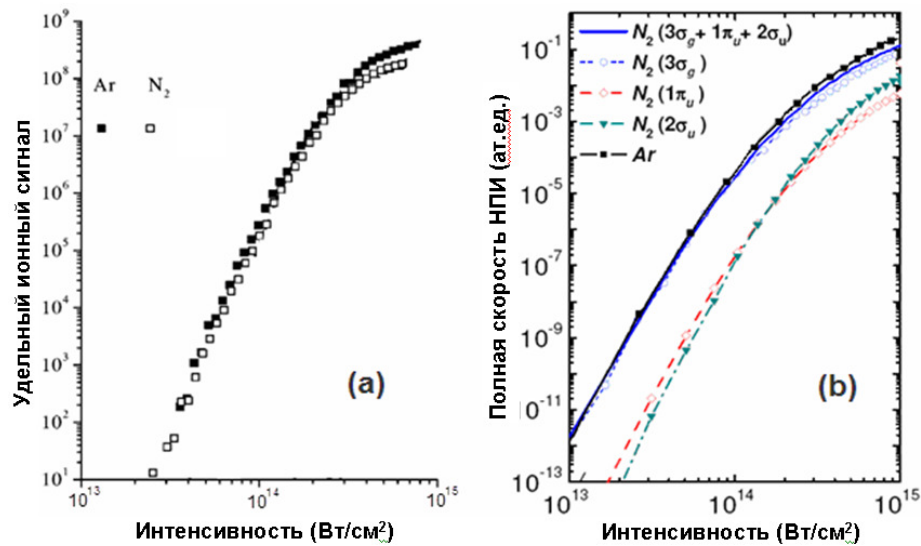


Рис.4. (а) Экспериментально измеренный удельный ионный сигнал N_2^+ и Ar^+ (то есть приведенный ионный сигнал, приходящийся на один атом или молекулу в течение одного лазерного импульса) в линейно-поляризованном лазерном поле с длиной волны $\lambda = 800$ нм и длительностью импульса $\tau = 40$ фс в зависимости от интенсивности I (Wells & DeWitt, эксперимент, 2001). (б) Результаты расчетов полных скоростей НПИ N_2 и Ar при условиях указанных экспериментов. Для молекулярного случая учтены вклады внешних и внутренних МО.

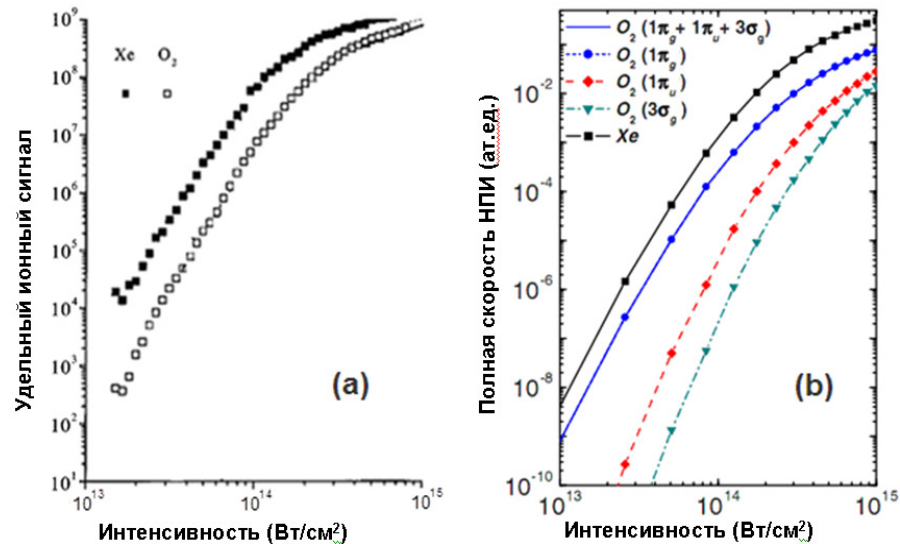


Рис.5. (а) Экспериментально измеренный удельный ионный сигнал O_2^+ и Xe^+ (то есть приведенный ионный сигнал, приходящийся на один атом или молекулу в течение одного лазерного импульса) в линейно-поляризованном лазерном поле с длиной волны $\lambda = 800$ нм и длительностью импульса $\tau = 40$ фс в зависимости от интенсивности I (Wells & DeWitt, эксперимент, 2001). (б) Результаты расчетов полных скоростей НПИ O_2 и Xe при условиях указанных экспериментов. Для молекулярного случая учтены вклады внешних и внутренних МО.

Из рис.4 и рис.5 видно также, что переходы с внутренних МО вносят пренебрежимо малый вклад в полную скорость НПИ и главную роль играют переходы с внешних НЗМО, имеющих самую низкую энергию связи. Этот вывод противоречит некоторым теоретическим работам, согласно которым подавление или отсутствие подавления скорости НПИ объясняется за счет вкладов внутренних МО. Однако, придерживаясь такой позиции невозможно объяснить различие в поведении НПИ молекул F_2 и O_2 , имеющих одинаковую π_g -симметрию НЗМО и почти равное разделение энергетических уровней внешней $1\pi_g$ НЗМО и ближайшей к ней внутренней $3\sigma_g$ МО. Действительно, согласно вышесказанному, скорость НПИ молекул F_2 должна быть подавлена за счет антисвязывающей π_g -симметрии НЗМО (как и в O_2). Но эксперименты (Wells & DeWitt, 2001) показывают обратное поведение (см. рис.6 а). Расчеты, представленные на рис.6 (б) и рис.6 (с) подтверждают экспериментальные данные и, кроме того, заключение о том, что полная скорость НПИ, определяется, главным образом, переходами с внешней НЗМО.

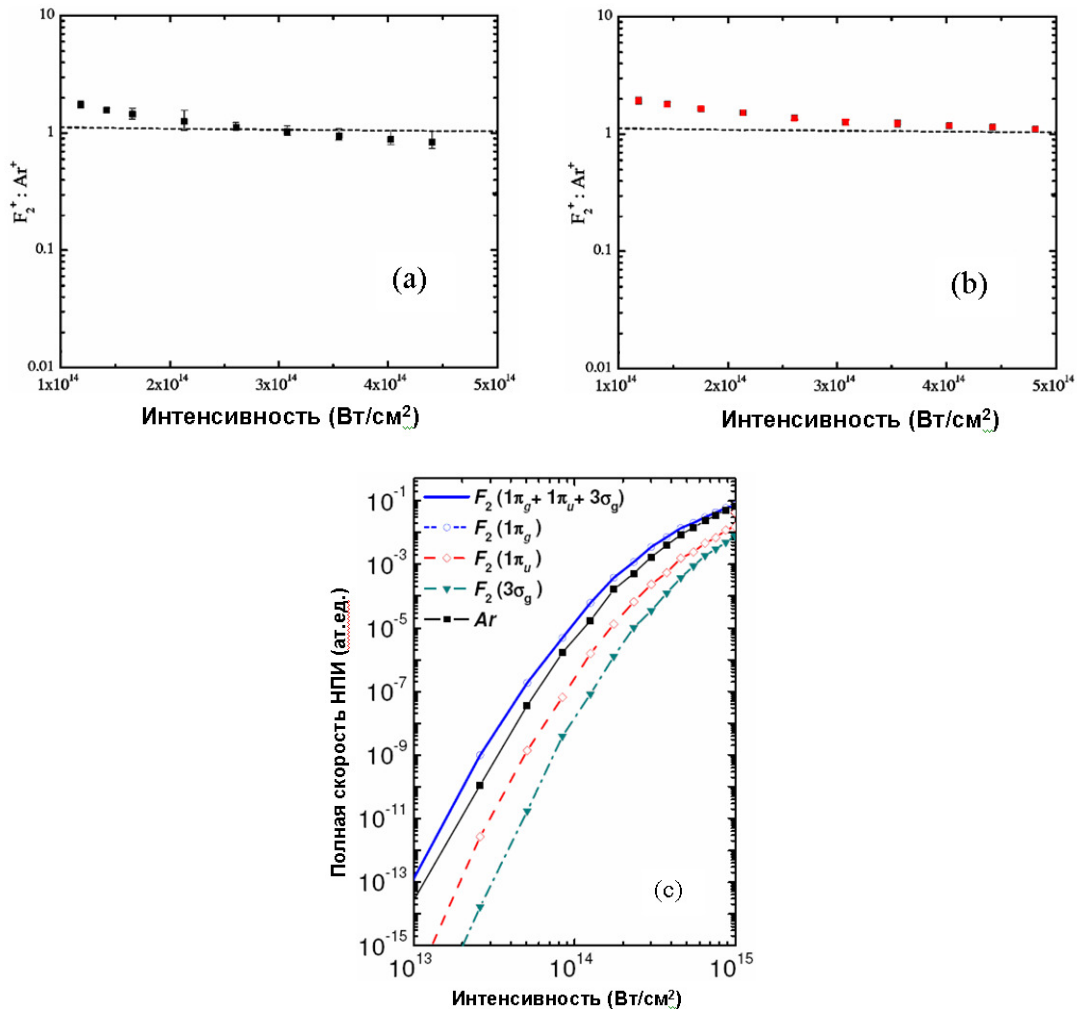


Рис.6. (а) Экспериментально измеренное отношение ионных сигналов F_2^+ и Ar^+ в линейно-поляризованном лазерном поле с длиной волны $\lambda = 800$ нм и длительностью импульса $\tau = 40$ фс в зависимости от интенсивности I (Wells & DeWitt, 2002). (б) Результаты расчета отношения полных скоростей НПИ F_2 и Ar при условиях указанных экспериментов. (с) То же самое, что и в (б) только скорости НПИ построены по отдельности для каждой МО. Для молекулярного случая учтены вклады внешних и внутренних МО.

Различное поведение процесса НПИ молекул F_2 и O_2 , имеющих одинаковую симметрию НЗМО, может быть объяснено только за счет отличий в распределениях электронной плотности. Выше было сказано, что «правильные» МО, используемые в настоящих расчетах, получаются при определенных значениях коэффициентов α и β . А именно $\alpha(N_2)=1.11$, $\alpha(F_2)=1.01$, $\alpha(O_2)=1.745$, $\beta=1$. Видно, что у F_2 , относительный вклад корреляционной энергии в полную энергию значительно больше чем у O_2 . Данное отличие есть следствие разной структуры внешних оболочек F_2 и O_2 , которая является закрытой у F_2 и открытой у O_2 . Внешняя оболочка молекулы F_2 заполнена и содержит 4 электрона (по два на каждой $1\pi_g$ орбитали), а в молекуле O_2 не заполнена и содержит всего 2 электрона (по одному на каждой $1\pi_g$ орбитали). Поэтому благодаря более сильной электронной корреляции (межэлектронного или отталкивательного взаимодействия) внешняя оболочка в F_2 является более протяженной («раздутой») в пространстве по сравнению с аналогичной (но незаполненной) оболочкой молекулы O_2 . Вследствие чего интеграл перекрытия между волновой функцией $\Phi_i(\vec{r})$ исходного связанного состояния молекулы F_2 и плоской волной $|\vec{p}\rangle$ (пространственной части волновой функции $\psi_{\vec{p}}(\vec{r},t)$) будет больше, а значит и Фурье-образ $F_i(\vec{p})=\langle\vec{p}|\Phi_i(\vec{r})\rangle$, соответствующей молекулярной орбитали $\Phi_i(\vec{r})$, будет иметь большую амплитуду. Это эффективно приводит к большему значению полной скорости НПИ рассматриваемой молекулярной орбитали.

Итак, механизм, объясняющий отсутствие подавления полной скорости НПИ F_2 и сильное подавление НПИ O_2 , при одинаковой антисвязывающей симметрии НЗМО в том и другом случае, находит свое объяснение в различии структур их внешних оболочек и, следовательно, распределений электронной плотности.

Глава III диссертации посвящена исследованию процесса генерации высших гармоник основной частоты лазерного излучения в многоэлектронных атомах и гомоядерных двухатомных молекулах. Рассмотрено влияние феномена внутримолекулярной (двухцентровой) квантовой интерференции на протекание процесса ГВГ в молекулах: расширение высокоэнергетического плато (увеличения частоты “отсечки” при которой наступает “срыв” генерации), увеличение скорости испускания гармоник (эффективности конверсии), появление локальных минимумов в пределах высокочастотного плато. Рассмотрена принципиальная возможность эффективного когерентного контроля процесса ГВГ в гомоядерных двухатомных молекулах.

Согласно S-матричному формализму амплитуда процесса ГВГ в задаче (1) может быть представлена в виде:

$$F_{i \rightarrow f}(\Omega) \approx -i \int_{-\infty}^{\infty} dt \int d\vec{r} \Phi_0^*(\vec{r},t) \langle 1_{\vec{k}',\lambda'} | \hat{W}_R(\vec{r},t) | 0_{\vec{k},\lambda} \rangle \Psi(\vec{r},t) \quad (16)$$

где $\hat{W}_R(\vec{r},t) = -\frac{1}{c} \vec{A}_R(t) \hat{p} + \frac{1}{2c^2} \vec{A}_R^2(t)$; и

$$\hat{A}_R(t) = \sum_{\vec{k}', \lambda'} \sqrt{\frac{2\pi c^2}{V \Omega_{\vec{k}'}}} \vec{e}_{\vec{k}', \lambda'} \left(\hat{a}_{\vec{k}', \lambda'}^+ \exp(i\Omega_{\vec{k}'} t) + \hat{a}_{\vec{k}', \lambda'} \exp(-i\Omega_{\vec{k}'} t) \right) \quad (17)$$

поле испущенных ГВГ фотонов, которое в общем случае является низким по интенсивности и, следовательно, должно рассматриваться как квантованное ЭМ поле; $\hat{a}_{\vec{k}', \lambda'}$ и $\hat{a}_{\vec{k}', \lambda'}^+$ являются операторами уничтожения и рождения ГВГ фотона частоты $\Omega_{\vec{k}'}$, с импульсом $\vec{k}'$ и поляризацией λ' ($\lambda'=1, 2$). Здесь $\vec{e}_{\vec{k}', \lambda'}$ - единичный вектор поляризации, а V - нормировочный объем; $|n_{\vec{k}', \lambda'}\rangle$ есть собственные состояния квантового ЭМ поля (17), соответствующие определенному числу $n_{\vec{k}', \lambda'}$ фотонов с импульсом $\vec{k}'$ и поляризацией λ' , соответственно в начальном и конечном состояниях ЭМ поля высокочастотного излучения.

Применяя к процессу ГВГ приближение «сильного поля», метод «существенных состояний» и связанное с ним «полусное приближение» сложный матричный элемент (16) можно выразить через сумму парциальных амплитуд $f_N^{(ГВГ)}(\Omega_{\vec{k}'})$ испускания высоких гармоник N -го порядка, частоты $\Omega_{\vec{k}'}$ и поляризации $\vec{e}_{\vec{k}', \lambda'}$:

$$F_{i \rightarrow f}(\Omega) = \sum_{N=1}^{\infty} f_N^{(ГВГ)}(\Omega_{\vec{k}'}) \delta(\Omega_{\vec{k}'} - N\omega) = -\sqrt{\frac{2\pi}{V \Omega_{\vec{k}'}}} \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp(i\Omega_{\vec{k}'} t) Q_{\vec{k}', \lambda'}(t) \quad (18)$$

где

$$Q_{\vec{k}', \lambda'}(t) = i\Omega_{\vec{k}'} D_{\Omega}(t) = i\Omega_{\vec{k}'} \sum_N \tilde{D}_{\Omega}^{(N)}(\omega) \exp(-iN\omega t) \quad (19)$$

и $D_{\Omega}(t)$ - зависящий от времени дипольный момент системы, индуцированный лазерным полем. Фурье-компоненты $\tilde{D}_{\Omega}^{(N)}(\omega)$ дипольного момента могут быть представлены в следующей аналитической форме:

$$\begin{aligned} -i \sqrt{\frac{2\pi \Omega_{\vec{k}'}}{V}} \tilde{D}_{\Omega}^{(N)}(\omega) &= \sum_{m \geq N_0}^{\infty} R_{N-m, m}(\Omega_{\vec{k}'}, q_m, \eta) = \\ &= \pi \sqrt{2\pi / V \Omega_{\vec{k}'}} \sum_{m \geq N_0}^{\infty} q_m (U_p - m\omega) \int dO_{\vec{q}_m} (\vec{e}_{\vec{k}', \lambda'} \cdot \vec{q}_m) |\Phi_0(\vec{q}_m)|^2 \times \\ &\quad \times G_{N-m} \left(\zeta(\vec{q}_m); \frac{\eta}{2} \right) \times G_{-m} \left(\zeta(\vec{q}_m); \frac{\eta}{2} \right) \end{aligned} \quad (20)$$

где $dO_{\vec{q}}$ - телесный угол вдоль направления вылета фотоэлектрона с каноническим импульсом $\vec{q}$.

Дифференциальная скорость $w_N^{(ГВГ)}(\vec{k}')$ испускания ГВГ фотона частоты $\Omega_N = N\omega$ в фиксированное направление вдоль телесного угла $dO_{\vec{k}'}$ имеет вид:

$$w_N(\vec{k}') = \frac{\Omega_N^3}{(2\pi c)^3} |\tilde{D}_{\Omega}^{(N)}(\omega)|^2 \quad (21)$$

Подставляя выражение (13) для МО в формулы (18-21) получим модель КС МО-ПСП для описания процесса ГВГ в гомоядерных двухатомных молекулах,

основанную на приближении «сильного поля» (ПСП) с использованием калибровки «скорости» (КС) для гамильтониана ЭМ взаимодействия (2) и метода МО-ЛКАО для моделирования начальных волновых функций (МО).

Одним из проявлений внутримолекулярной квантовой интерференции является смещение положения частоты «отсечки» высокоэнергетического плато при изменении межъядерного расстояния R_0 (см. Рис.7).

Другой замечательной особенностью, проявляющейся в молекулярных спектрах ГВГ на рис.7, является явно выраженный локальный минимум в пределах высокочастотного плато, расположенный при $N = 55$ для $R_0 = 4$ ат.ед., $N = 53$ для $R_0 = 15$ ат.ед. и $N = 49$ для $R_0 = 30$ ат.ед. Его происхождение есть следствие деструктивной квантовой интерференции амплитуд испускания высокоэнергетических фотоэлектронов от разделенных атомных центров в промежуточные состояния континуума для орбиталей со связывающей симметрией. Так как процесс ГВГ является сопутствующим процессу НПИ, это будет проявляться в спектрах гармоник.

Кроме того, представленные на рис.7 спектры демонстрируют значительное увеличение (на несколько порядков) скорости испускания гармоник $w_N^{(ГВГ)}(\vec{k}')$ (эффективности конверсии) при увеличении межъядерного расстояния.

Полученные результаты дают основания для однозначного утверждения о существовании явления внутримолекулярной квантовой интерференции в процессе ГВГ и возможности проводить когерентный контроль данного процесса путем изменения характеристик молекул: межъядерного расстояния, ориентации молекулярной оси.

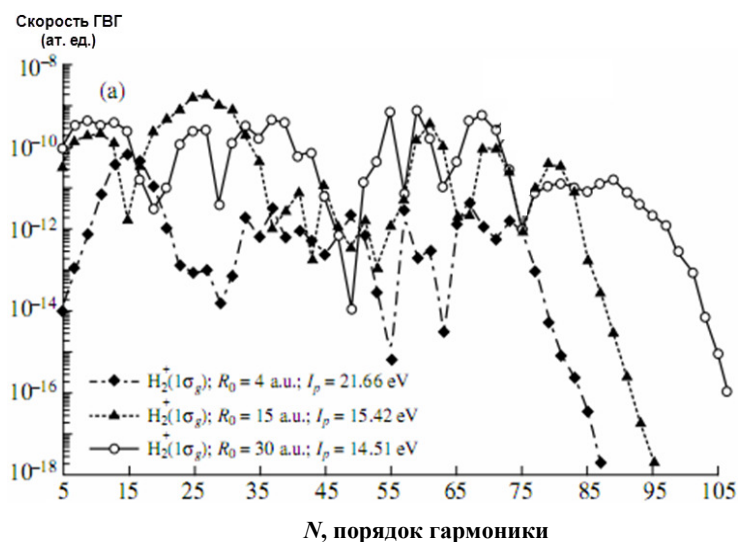


Рис.7 Дифференциальные скорости $w_N^{(ГВГ)}(\vec{k}')$ испускания гармоник в молекулах H_2^+ , выровненных вдоль поляризации лазерного поля в зависимости от порядка гармоник N . Вычисления проводились при различных значениях R_0 , с длиной волны $\lambda = 800$ нм и интенсивности $I = 5 \times 10^{14}$ Вт/см². Так как энергия связи I_p электрона в молекуле зависит от межъядерного расстояния R_0 , то I_p также различно.

В заключении приведены выводы и перечислены основные результаты, полученные в диссертации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Представлен обобщенный S-матричный формализм и даны основные формы представления амплитуд переходов в приближении «сильного поля».

2. Представлено приближение «сильного поля». Получены и обсуждаются члены асимптотического разложения амплитуд переходов в приближении «сильного поля». Показано, что данный метод не сводится к обычной теории возмущений по какому-либо из рассматриваемых взаимодействий в системе и, кроме того, его применимость является более обоснованной и оправданной в случае рассмотрения более сильного ЭМ поля. Показано, что в дипольном приближении по ЭМ взаимодействию, физически более оправданной при написании амплитуд переходов является калибровка «скорости».

3. Представлены критерии применимости приближения «сильного поля» для описания процесса НПИ, как промежуточного случая между туннельным и многофотонным пределами, осуществляемого при значениях параметра Келдыша $\gamma \leq 1$.

4. Указаны основные проблемы моделирования АО и МО в связи с их использованием для изучения многоквантовых фотопроцессов. Установлена процедура моделирования «правильных» МО, которая может быть использована при исследовании задач атомной и лазерной физики.

5. Представлена квантово-механическая «сильно-полевая» модель КС МО-ПС надпороговой ионизации на случай гомоядерных двухатомных молекул в рамках метода МО-ЛКАО.

6. Проведен расчет полных скоростей прямой надпороговой ионизации ряда простейших гомоядерных двухатомных молекул и построены «правильные» МО, позволяющие адекватно воспроизводить экспериментально наблюдаемые ориентационные зависимости надпороговой ионизации, явления подавления и отсутствия подавления НПИ за счет явления внутримолекулярной квантовой интерференции. Представлен физический механизм отсутствия подавления НПИ F_2 как следствие двух эффектов: деструктивной квантовой интерференции и структуры внешней оболочки. Показано, что учет электронной корреляции при моделировании АО и МО – одна из первостепенных задач при описании многоквантовых фотопроцессов, протекающих в многоэлектронных системах.

7. Представлен «сильно-полевой» подход для описания процесса ГВГ. В данном подходе вычисление амплитуды процесса ГВГ основано на комбинированном использовании двух сильно-полевых методов – приближения «сильного поля» и метода «существенных состояний». Оба этих стандартных метода, будучи примененными совместно, позволяют, благодаря использованию «полюсного приближения», получить компактные аналитические выражения для амплитуд и скоростей процесса ГВГ в «факторизованном» виде, допускающем очень наглядную физическую интерпретацию.

8. Исследована принципиальная возможность эффективного когерентного контроля процесса ГВГ в гомоядерных двухатомных молекулах. А именно, путем надлежащего выбора и изменения (подстройки) параметров задачи (таких как интенсивность и частота лазерного излучения, форма и длительность лазерного импульса, межъядерное расстояние, ориентация молекулярной оси относительно вектора поляризации ЭМ поля) показано значительное увеличение эффективности преобразования (конверсии) лазерного излучения в высокочастотное излучение высших гармоник, а также повышение максимальной частоты генерации гармоник (частоты «отсечки») в молекулярных ГВГ-спектрах.

4. СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ:

1. V.I. Usachenko, P. E. Pyak and V. V. Kim. Comparative study of strong-field ionization in laser-irradiated F_2 and other diatomic molecules: Density-functional-theory-based molecular strong-field approximation // *Phys. Rev. A* – 2009 – V.79 – p.023415.
2. Vladimir I. Usachenko, Pavel E. Pyak and Shih-I Chu High-Order Harmonic Generation in Laser-Irradiated Homonuclear Diatomics: The Velocity Gauge Version of Molecular Strong-Field Approximation // *Ultrafast Optics and Strong-Field Physics, Laser Physics* – 2006. - Vol.16, No.9 - pp. 1326–1344.
3. Паздзерский В.А., Даин В.М., Пяк П.Э. Токи, возникающие в средах, находящихся в бихроматическом лазерном поле // *Uzbek Journal of Physics* – 2002 – Vol.4, № 5-6 – pp.316-321.
4. V.I. Usachenko, P.E. Pyak, V.V. Kim. Orientation Effects in Ionization Rates of Laser-Irradiated Homonuclear Diatomics. Book of Abstracts of X European Conference on Atoms, Molecules and Photons (ECAMP-2010, Salamanca, Spain, 4–9 July 2010, <http://www.ecamp10.com/index.php>), P-156.
5. V.I. Usachenko, P.E. Pyak, V.V. Kim. Total Ionization Rates of Laser-Irradiated Homonuclear Diatomics: The Effects of Orientation and Inner Shells // Book of Abstracts of 19th Annual International Laser Physics Workshop (LPHYS'10, Foz do Iguaçu, Brazil, 5-9 July, 2010, <http://www.lasphys.com/workshops/lasphys10/info.htm>), p.26.
6. V.I. Usachenko, P.E. Pyak, V.V. Kim. Strong-Field Ionization of Laser-Irradiated Diatomics: Signatures of Orientation and Inner Shells Effects // Book of Abstracts of 22nd International Conference on Atomic Physics (ICAP-2010, Cairns, North Queensland, Australia, 25-30 July, 2010, <http://www.swinburne.edu.au/engineering/caous/icap2010/index.php>), p.498.
7. V.I. Usachenko, P.E. Pyak, V.V. Kim and T.U.Arslanbekov. Strong-Field above-threshold Ionization in Laser-Irradiated C_{60} : The signatures of orbital symmetry and intramolecular interference // The 9th Joint Uzbek-Korea Symposium NANOSCIENCE: Problem and Prospects Quantum Functional Materials and Devices, October, 2010.
8. P.E. Pyak, V.V. Kim and V.I. Usachenko High-Order Harmonic Generation in Laser-Irradiated Molecular Dimers // Book of Abstracts of 9th International

- European Conference on Atomic & Molecular Physics - ECAMP-2007, Heraklion, Crete-Greece, 6 - 11 May 2007 - p.Mo5-23.
9. P.E. Pyak, V.V. Kim and V.I. Usachenko. Orientation-Dependent Behavior of Strong-Field Ionization Rates for Laser-Irradiated Diatomics // Book of Abstracts of 21th International Conference on Atomic Physics, ICAP-2008 - Storrs, Connecticut, USA, July 27 – August 1, 2008 - p.450.
 10. P.E. Pyak, V.V. Kim and V.I. Usachenko. Intensity-Dependent Orientation Behavior of Single Ionization Rates for Laser-Irradiated Molecular Dimers // Book of Abstracts of 17th International Laser Physics Workshop - Trondheim, Norway, June 30 – July 4, 2008 - p2.14.
 11. P.E. Pyak, V.V. Kim and V.I. Usachenko. On Relative Contribution of Strong-Field Ionization from Inner Molecular Valance Shells in F_2 to Total Ionization Yield // Abstracts of 17th International Laser Physics Workshop - Trondheim, Norway, June 30 – July 4, 2008 - p2.15.

* * *

Автор выражает огромную благодарность своим научным руководителям к.ф.-м.н. В.И. Усаченко и д.ф.-м.н. Б.Ф. Иргазиеву за постановку задачи, обсуждение результатов и постоянную поддержку при подготовке диссертации. Автор также выражает благодарность профессорско-преподавательскому составу НУУз, в частности акад. М.М. Мусаханову, проф. А.А. Абдумаликову, доц. Б.А. Файзуллаеву, доц. А.С. Рахматову за ценные советы и научное обсуждение.

РЕЗЮМЕ

диссертации Пяк Павла Эдуардовича на тему: «Многоквантовые фотопроцессы в атомах и гомоядерных двухатомных молекулах в поле интенсивного лазерного излучения» на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.02 - Теоретическая физика.

Ключевые слова: атомы, молекулы, лазерное излучение, многофотонный (многоквантовый) процесс, S-матрица, приближение «сильного поля», надпороговая ионизация, генерация высших гармоник, внутримолекулярная квантовая интерференция, скорость ионизации, скорость генерации высших гармоник, спектры и угловые распределения, одноэлектронное приближение, орбиталь, базис, теория функционала плотности.

Объекты исследования: атомы, молекулы, лазерное излучение.

Цель работы: теоретическое исследование многофотонных процессов НПИ и ГВГ, протекающих в многоэлектронных атомах и гомоядерных двухатомных молекулах под воздействием сильного электромагнитного поля лазерного излучения; исследование феномена внутримолекулярной (двухцентровой) квантовой интерференции в процессах НПИ и ГВГ; исследование возможности когерентного контроля данных фотопроцессов.

Методы исследования: методы квантовой механики, не сводящиеся к теории возмущений: S-матричный формализм приближения «сильного поля», метод «существенных состояний» и связанное с ним так называемое «полюсное приближение»; современный квантово-химический метод функционала электронной плотности в рамках ЛКАО приближения.

Полученные результаты и их новизна: в аналитической форме представлена и обобщена полностью квантово-механическая модель процессов НПИ и ГВГ в существенно многоэлектронных и многоатомных системах; показано влияние внутримолекулярной (двухцентровой) квантовой интерференции на: а) ориентационную зависимость скорости процесса НПИ, б) подавление (или отсутствие подавления) скорости процесса НПИ по сравнению с атомным процессом, с) увеличение частоты «отсечки» (при которой наступает «срыв» генерации) в ГВГ-спектрах.

Практическая значимость: а) исследована принципиальная возможность эффективного когерентного контроля многоквантовых процессов НПИ и ГВГ в гомоядерных двухатомных молекулах. Такой контроль дает уникальную возможность получать фотоэлектронные и фотонные спектры с заранее заданными свойствами; б) установлена процедура моделирования «правильных» АО и МО для исследования задач атомной и лазерной физики.

Степень внедрения и экономическая эффективность. Диссертация представляет собой фундаментальное исследование. Результаты, выносимые на защиту, носят теоретический (описательный и предсказательный) характер. Они могут быть использованы в различных прикладных аспектах когерентной и нелинейной оптики (рентгеновская лазерная физика, физика аттосекундных лазерных импульсов и пр.) и квантовой электроники.

Область применения: атомная, молекулярная, оптическая физика.

Физика-математика фанлари номзоди илмий даражасига талабгор Пяк Павел Эдуардовичнинг 01.04.02 – Назарий физика ихтисослиги бўйича «Интенсив лазер нурланиш майдонида атомларда ва гомоядроли икки атомли молекулаларда кўп квантли фотожараёнлар» мавзусидаги диссертациясининг

РЕЗЮМЕСИ

Таянч сўзлар: атомлар, молекулалар, лазер нурланиши, кўп фотонли (кўп квантли) жараён, S-матрица, “кучли майдон” яқинлашиши, бўсаға устидаги ионизация (БУИ), юқори гармоникалар генерацияси (ЮГГ), молекулалар ичидаги квант интерференцияси, ионизация тезлиги, юқори гармоникалар генерациясининг тезлиги, спектрлар ва бурчак тақсимотлари, бир электронли яқинлашиш, орбитал, базис, зичлик функционалининг назарияси.

Тадқиқот объекти: атомлар, молекулалар, лазер нурланиши.

Ишнинг мақсади: Лазер нурланишнинг кучли электромагнит майдон таъсирида кўп электронли атомларда ва гомоядроли икки атомли молекулаларда ўтадиган БУИ ва ЮГГ кўп фотонли жараёнларнинг назарий тадқиқотлари; БУИ ва ЮГГ жараёнларда ўтадиган ичкимолекуляр (икки марказли) квант интерференцияси феноменини ўрганиш; қўрилган фотожараёнларнинг когерент текшириш имкониятларининг тадқиқотлари.

Тадқиқот методлари: ғалаёнланиш назариясини ишлатмайдиган квант механикасининг усуллари, кучли майдон яқинлашишдаги S-матрица формализми; “асосий ҳолатлар” методи ва у билан боғланган “қутб яқинлашиши”; атом орбиталларини чизикли комбинацияси яқинлашиши доирасидаги электрон зичлик функционалининг ҳозирги замон квант-кимё усули.

Олинган натижалар ва уларнинг янгилиги: кўп электронли ва кўп атомли системаларда БУИ ва ЮГГ жараёнларнинг квант-механик модели аналитик кўринишда берилган ва тўла умумлаштирилган; ичкимолекуляр (икки марказли) квант интерференциясининг таъсири: а) БУИ жараён тезлигининг ориентацион боғланишига; б) атом жараёнларига нисбатан БУИ жараён тезлигининг камайшига (ёки камайшнинг йўқлиги); с) ЮГГ-спектрларда “кескин узулиш” (шу пайтда генерациянинг узилиши пайдо бўлади) частотасининг кўпайшига кўрсатилган.

Амалий аҳамияти: а) гомоядроли икки атомли молекулаларда БУИ ва ЮГГ кўп квантли жараёнларнинг эффектив когерент назоратини пайдо бўлиши тадқиқот қилинган. Бу кўринишдаги назорат хусусиятлари олдиндан маълум бўлган фотоэлектрон ва фотоннинг спектрларини олиш имкониятини яратади; б) атом ва лазер физикаси масалаларини тадқиқот қилиш учун “тўғри” атом ва молекуляр орбитал моделлаштириш усуллари ўрнатилган.

Татбиқ этиш даражаси ва иқтисодий самарадорлиги: диссертация фундаментал тадқиқотга эга. Унинг натижалари назарий характерга эга. Олинган натижалар когерент ва нозичли оптиканинг (рентген лазер физикаси, аттосекундли лазер импульсларнинг физикаси ва ҳ.к.) ва квант электроникасининг турли амалий соҳаларида қўлланиши мумкин.

Қўлланиш соҳаси: атом, молекулар ва оптик физикаси.

RESUME

of the Pyak Pavel Eduardovich's thesis on the academic degree competition of PhD in physics and mathematics, on speciality 01.04.02 – Theoretical physics, subject: «Multiphoton processes in atoms and homonuclear diatomics in intense laser-light field».

Key words: atoms, molecules, laser radiation, multiphoton (multiquantum) process, S-matrix, strong-field approximation, above-threshold ionization (ATI), high-order harmonic generation (HHG), intramolecular quantum interference, ionization rate, high-order harmonic generation rate, spectra and angular distributions, single-electron approximation, orbital, basis, density functional theory.

Object of the research: atoms, molecules, laser radiation.

Aim of the research: theoretical study of multiphoton ATI and HHG processes in many-electron atoms and homonuclear diatomics under the influence of strong electromagnetic field; the study of the phenomenon of intramolecular (two-center) quantum interference in the processes of ATI and HHG; the study of a possibility of coherent control of the photoprocesses.

Methods of the research: nonperturbative methods of quantum mechanics: S-matrix formalism of strong-field approximation, essential state method and so-called pole-approximation; state-of-the-art quantum-chemistry method of electron density functional within the linear combination atomic approximation .

The results achieved and their novelty: the fully quantum-mechanical model of the ATI and HHG processes in essentially many-electron and polyatomic systems has been presented; the influence of the intramolecular (two-center) quantum interference on: a) orientation dependence of ATI rate, b) ATI rate suppression (or absence of suppression ionization) as compared with atomic process, c) increase of cutoff frequency in HHG-spectra.

Practical value: a) principal possibility of the effective coherent control of the multiquantum ATI and HHG processes in homonuclear diatomics has been studied. Such control provides a unique possibility to obtain photoelectron and photon spectra with preset properties; b) modeling procedure of «correct» AO and MO to study the problems of atomic and laser physics has been determined.

Degree of embed and economic effectivity: The thesis is a fundamental study. The results for the defense have a theoretical (descriptive and predictive) nature. They can be used in various applied aspects of coherent and nonlinear optics (X-ray laser physics, attosecond laser physics and etc.) and quantum electronics.

Field of application: atomic, molecular, and optical physics.

Соискатель: