

РАСПАД ОТРИЦАТЕЛЬНОГО МОЛЕКУЛЯРНОГО ИОНА В ПОСТОЯННОМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

С. В. Борзунов^а, Н. Л. Манаков^{а*}, А. Ф. Старас^{б**}, М. В. Фролов^а

^а Воронежский государственный университет
394006, Воронеж, Россия

^б The University of Nebraska
NE 68588-0111, Lincoln, USA

Поступила в редакцию 17 мая 2010 г.

Рассматривается задача о сдвиге и уширении энергетических уровней электрона в поле двух трехмерных короткодействующих потенциалов (например, модель отрицательного молекулярного иона) постоянным электрическим полем напряженностью \mathbf{F} . Взаимодействие электрона с притягивающими центрами учитывается в приближении эффективного радиуса. Рассмотрены случаи, когда оба центра поддерживают слабосвязанные s -состояния и когда состояние электрона в поле одного из центров является p -состоянием. Приведены точные численные результаты для сдвига и ширины энергетических уровней квазимолекулы как функции напряженности \mathbf{F} , расстояния между атомными центрами (R) и ориентации оси квазимолекулы относительно вектора \mathbf{F} , а также результаты аналитического анализа для ряда предельных случаев. Выполнено сравнение точных значений комплексных энергий квазимолекулы с аналитическими результатами для слабого поля в случае идентичных s -центров [26], а также неэквивалентных s -центров и s - p -центров, и установлены границы применимости приближения слабого поля. Показано, что при достаточно больших R положение и ширина уровней в сильном поле хорошо описываются в рамках теории возмущений по обменному взаимодействию. Исследовано обусловленное полем квазипересечение молекулярных термов системы с неэквивалентными атомными центрами и связанные с ним особенности ширины термов. Полученные результаты позволяют дать качественную интерпретацию ряда результатов численных расчетов вероятностей ионизации гомо- и гетероядерных молекул низкочастотным лазерным полем.

1. ВВЕДЕНИЕ

Взаимодействие молекулярной системы с постоянным электрическим полем \mathbf{F} в последние годы приобретает интерес в силу его тесной связи с явлениями в сильных низкочастотных лазерных полях. В частности, качественное описание высокоэнергетического плато в спектрах генерации высших гармоник лазерного излучения газами [1] и надпороговой ионизации атомов и молекул [2] основывается на известной модели перерасеяния [3]. В этой модели ионизация квантовой системы в эффективном постоянном электрическом поле является источником низкоэнергетических электронов, которые после ускорения в лазерном поле рекомбинируют с испус-

канием высокоэнергетического излучения или рассеиваются на атомно-молекулярном остове и формируют угловое распределение электронов в области высокоэнергетического плато при ионизации. Известно, что вероятность ионизации атома сильным низкочастотным полем с хорошей точностью дается усредненной по периоду вероятностью ионизации постоянным полем с напряженностью F , определяемой мгновенным значением амплитуды лазерного поля [4–7]. Для молекул аналогичный результат был получен относительно недавно [8]. Уже для двухатомной молекулы усложнение задачи по сравнению с атомной обусловлено наличием дополнительного параметра — вектора \mathbf{R} межъядерного расстояния. Это приводит к ориентационной (от угла θ между \mathbf{R} и \mathbf{F}) и пространственной (от расстояния R между ядрами) зависимостям вероятности ионизации молекулы. При этом зависимость от R является суще-

*E-mail: manakov@phys.vsu.ru

**Anthony F. Starace

ственно нелинейной, что не позволяет получить простые аппроксимации для вероятностей ионизации в широком интервале значений R . Поэтому аналитические результаты для вероятности ионизации молекул ограничены туннельным режимом и небольшими межъядерными расстояниями [8].

Поскольку сильное поле может существенно изменять расстояние R между ядрами, особый интерес представляет зависимость сдвига и полевого уширения молекулярного терма от R . Для простейшей молекулы — иона H_2^+ — в работе [9] были выполнены численные расчеты сдвигов и ширин электронных молекулярных термов в постоянном электрическом поле на основе прямого численного интегрирования уравнения Шредингера. Аналогичный, но более детальный численный анализ был выполнен в работах [10, 11] (см. также [12]). Эти численные результаты подтвердили линейную зависимость положения основного (ϵ_+) и первого возбужденного (ϵ_-) состояний H_2^+ с ростом R , предсказанную ранее в работе [13]:

$$\epsilon_{\pm}(F) \approx \epsilon_{\pm}(F=0) \mp |e|FR/2.$$

Такая зависимость энергии от напряженности поля и межъядерного расстояния обусловлена локализацией электрона у одного из центров, что приводит к возникновению дипольного момента $\pm|e|\mathbf{R}/2$, взаимодействующего с полем [10, 11, 13]. Другой интересной особенностью взаимодействия иона H_2^+ с постоянным полем \mathbf{F} является немонотонная зависимость ширины Γ^- возбужденного состояния от межъядерного расстояния с ростом R . Физическая природа такой зависимости является предметом дискуссии и к настоящему времени существует три альтернативных точки зрения [9, 10, 14]. В работе [9] объяснение немонотонной зависимости $\Gamma^-(R)$ основывается на существовании зарядового резонанса¹⁾ между основным и первым возбужденным состояниями H_2^+ (волновые функции которых при $\mathbf{F} = 0$ имеют противоположную симметрию относительно перестановки ядер), а также на понижении барьера для туннелирования из возбужденного состояния при определенных значениях R и F . Напротив, в работе [10] немонотонное поведение ширины объясняется вовлечением промежуточных резонансов, связанных с высоковозбужденными уровнями H_2^+ , в процесс туннелирования частицы через барьер, об-

разованный полем двух центров и постоянным полем. Наконец, в работе [14] на основе анализа двумерной модели иона H_2^+ в поле \mathbf{F} , параллельном \mathbf{R} , немонотонная зависимость Γ^- от R связывается с интерференцией двух волн, возникающих в процессе туннелирования из возбужденного состояния, одна из которых определяется прямым процессом туннелирования, а другая — туннелированием с перерассеянием на соседнем атомном центре и последующим отражением от барьера, образованного полем \mathbf{F} . (Укажем, что эта интерпретация подтверждается и в настоящей работе на основе результатов точно решаемой трехмерной модели). Численный расчет ориентационной зависимости ширин $\Gamma^{\pm}(\theta)$ термов H_2^+ был выполнен в работе [16], в которой показано, что положения максимумов и минимумов в ширине $\Gamma^-(\theta)$ существенно зависят от ориентации иона H_2^+ , а ширина $\Gamma^+(\theta)$ основного состояния является плавной функцией θ . (Аналогичные результаты были получены и для модифицированных электрическим полем термов многоэлектронных молекул [17]. В этом случае тоже является принципиальным наличие двух состояний, находящихся в зарядовом резонансе.)

Хотя современный уровень вычислительной техники и делает возможным прямой численный анализ уравнения Шредингера для простейших молекул в электрическом поле, из-за значительных технических трудностей этот подход не позволяет получить результаты в широком интервале параметров задачи, а в некоторых случаях, как обсуждалось выше на примере H_2^+ , даже дать однозначную физическую интерпретацию полученных численных результатов. Поэтому для понимания качественных особенностей взаимодействия сильного электрического поля с многоцентровыми (молекулярными) системами полезны упрощенные модели. Так, в работе [18] показано, что ряд закономерностей в сдвигах и ширинах уровней иона H_2^+ , выстроенного вдоль направления \mathbf{F} , может быть качественно описан в рамках одномерной модели с двумя кулоновскими потенциалами, хотя уравнение Шредингера в этой работе также решалось численно. Численный анализ ионизации H_2^+ в двумерной модели выполнен в работе [19]. Точно решаемые аналитические модели известны лишь для случая короткодействующих атомных центров, что соответствует, например, взаимодействию отрицательного молекулярного иона с электрическим полем. Детальный анализ простейшей одномерной модели — электрона в поле двух одномерных потенциалов нулевого радиуса (δ -потенциалов) и постоянном электрическом поле — был выполнен в ра-

¹⁾ Два терма находятся в зарядовом резонансе, если расстояние между ними становится пренебрежимо малым с ростом R , а дипольный матричный элемент перехода аномально большим ($\sim R$) [15].

ботах [20–22], а в недавней работе [23] эта модель была использована для качественного описания фототрыва электрона из отрицательного молекулярного иона O_2^- в параллельной геометрии ($\mathbf{F} \parallel \mathbf{R}$). Более реалистичные результаты следует ожидать при моделировании атомных центров трехмерными δ -потенциалами, действие которых эквивалентно наложению соответствующих граничных условий на волновую функцию вблизи центров [24]. Как известно, в отсутствие электрического поля электрон в поле двух притягивающих потенциалов нулевого радиуса имеет два связанных состояния [25]. Эти состояния как раз и образуют пару зарядово-резонансных состояний [15], которые, как отмечалось, играют важную роль при описании молекул в электрическом поле. Впервые система короткодействующих атомных центров в постоянном электрическом поле была рассмотрена в работе [26], в которой получены уравнения для молекулярных термов многоцентровой системы, а также аналитические выражения для сдвигов и ширин основного и возбужденного состояний электрона в поле двух идентичных трехмерных δ -потенциалов в приближении слабого электрического поля (когда сдвиг уровня описывается квадратичным эффектом Штарка, а ширина определяется квазиклассической вероятностью туннелирования).

В настоящей работе получены общие соотношения для расчета сдвига и ширины связанных состояний электрона в поле нескольких атомных центров с учетом взаимодействия электрона с каждым из центров ($i = 1, 2, \dots, N$) в приближении эффективного радиуса. Эти результаты применимы как для случая короткодействующих центров, поддерживающих в отсутствие электрического поля связанные состояния с нулевым орбитальным моментом l_i (« s -центры»), так и для случая $l_i > 0$, например, $l_i = 1$ (« p -центры»). Если все атомные центры являются s -центрами, наша модель совпадает с моделью δ -потенциалов [26] в приближении $r_0^{(i)} = 0$, где $r_0^{(i)}$ — эффективный радиус [27], соответствующий i -му s -центру. Для двухцентровой системы с s -центрами, а также s - и p -центрами в работе приводятся точные (в рамках используемой модели) численные результаты для сдвига и ширины энергетических уровней квазимолекулы как функции напряженности электрического поля, расстояния между центрами (R) и ориентации оси квазимолекулы относительно вектора \mathbf{F} . Получены аналитические выражения для сдвига и ширины уровней с использованием теории возмущений по обменному взаимодействию (т. е. по малости отношения интеграла перекрытия одноцентровых волновых функций электро-

на, локализованного на разных центрах, к разности энергий между основным и возбужденным состояниями квазимолекулы в поле \mathbf{F}), а также аналитические формулы для сдвига и ширины уровней энергии электрона в поле двух неэквивалентных (s - s и s - p) центров в приближении слабого поля, когда разложение сдвига уровней начинается с членов порядка F (линейный эффект Штарка).

Как и во всех обсуждавшихся выше работах по взаимодействию молекулы с электрическим полем \mathbf{F} , в используемой нами модели угол θ между направлениями молекулярной оси и вектора \mathbf{F} считается параметром задачи, т. е. предполагается, что экспериментальное наблюдение предсказываемых угловых зависимостей возможно только в ансамблях молекул, выстроенных (в случае идентичных центров) или ориентированных (в случае неэквивалентных центров) в фиксированном направлении. (Для ансамбля свободно вращающихся молекул соответствующие результаты получаются усреднением по θ). В последние годы был развит целый ряд эффективных методов выстраивания молекул достаточно слабым лазерным излучением (laser alignment), описанных, в частности, в обзорах [28, 29] и используемых в большинстве современных экспериментов по наблюдению угловых распределений при ионизации молекул сильным фемтосекундным лазерным излучением. Недавно были выполнены первые эксперименты [30] по лазерной ориентации несимметричных молекул двухчастотным лазерным излучением, причем ориентация сохраняется и в течение нескольких вращательных периодов молекулы после резкого выключения лазерного импульса.

В разд. 2 настоящей работы кратко изложен формализм теории эффективного радиуса для многоцентровой системы. В разд. 3–5 содержится анализ сдвига и ширины уровней двухцентровых систем с идентичными (разд. 3) и неэквивалентными (разд. 4) ss -центрами, а также s - и p -центрами (разд. 5). В разд. 6 суммируются основные результаты работы и дается качественная интерпретация ряда результатов численных расчетов вероятностей ионизации гомо- и гетероядерных молекул низкочастотным лазерным полем. В Приложении приводится ряд необходимых математических формул.

Ниже в статье используются атомные единицы: $\hbar = m = |e| = 1$.

2. ОСНОВНЫЕ СООТНОШЕНИЯ ТЕОРИИ ЭФФЕКТИВНОГО РАДИУСА ДЛЯ МНОГОЦЕНТРОВОЙ СИСТЕМЫ ВО ВНЕШНЕМ ПОЛЕ

Приведем вначале необходимые для дальнейшего понимания соотношения теории эффективного радиуса для расчета энергии ϵ квазистационарного состояния, возникающего при наложении взаимодействия $V(\mathbf{r})$ с внешним статическим полем на электрон в слабосвязанном состоянии $\psi_{\kappa l m_l}^{(0)}(\mathbf{r})$ с орбитальным моментом l и энергией $E_0 = -\kappa^2/2$ в короткодействующем потенциале атомного центра $U(r)$ ($U(r) = 0$ при $r \gtrsim r_c$, где $r_c \kappa \ll 1$) [31, 32]. Согласно работе [32], для определения ϵ достаточно найти решение $\psi_{\epsilon l m_l}(\mathbf{r})$ уравнения Шредингера для электрона во внешнем поле (при $U(r) \equiv 0$), имеющее асимптотику расходящихся сферических волн при $r \rightarrow \infty$ и удовлетворяющее следующему граничному условию при $r_c \lesssim r \ll \kappa^{-1}$:

$$\int \psi_{\epsilon l m_l}(\mathbf{r}) Y_{l m_l}^*(\hat{\mathbf{r}}) d\Omega_{\mathbf{r}} \sim \frac{1}{r^{l+1}} + \dots + B_l(\epsilon) r^l + \dots, \quad (1)$$

где $Y_{l m_l}(\hat{\mathbf{r}})$ — сферическая функция, а коэффициент $B_l(\epsilon)$ формально выражается через фазу рассеяния $\delta_l(k)$ ($k = \sqrt{2E}$) на потенциале $U(r)$:

$$\frac{[(2l+1)!!]^2}{2l+1} B_l(E) = B_l(E) = k^{2l+1} \text{ctg } \delta_l(k). \quad (2)$$

Поскольку $B_l(\epsilon)$ является аналитической функцией энергии ϵ , которая в общем случае комплексная (если внешнее поле приводит к распаду связанного состояния $\psi_{\kappa l m_l}^{(0)}(\mathbf{r})$), выражение (2) понимается в смысле аналитического продолжения фаз рассеяния в комплексную плоскость k . Полагая, что ϵ слабо отличается от невозмущенной энергии E_0 , $|\epsilon - E_0|/|E_0| \ll 1$, для параметризации $B_l(\epsilon)$ можно ограничиться первыми двумя членами разложения по ϵ в соответствии с приближением эффективного радиуса для фаз рассеяния в теории столкновений [27]:

$$B_l(\epsilon) = -\frac{1}{a_l} + r_l \epsilon, \quad (3)$$

где a_l и r_l — длина рассеяния и эффективный радиус, являющиеся параметрами задачи. Укажем, что в качестве параметров можно также использовать энергию связи $|E_0| = \kappa^2/2$ и коэффициент $C_{\kappa l}$ в асимптотике

$$\psi_{\kappa l m_l}^{(0)}(\mathbf{r}) \approx C_{\kappa l} r^{-1} \exp(-\kappa r) Y_{l m_l}(\hat{\mathbf{r}})$$

волновой функции связанного состояния на больших расстояниях, поскольку [33]

$$\begin{aligned} a_l^{-1} &= (-1)^l \kappa^{2l+1} - r_l \kappa^2/2, \\ 2C_{\kappa l}^{-2} &= (-1)^l (2l+1) \kappa^{-1} - r_l \kappa^{-2l}. \end{aligned} \quad (4)$$

Сингулярные в нуле решения $\psi_{\epsilon l m_l}(\mathbf{r})$ могут быть записаны через пространственные производные от стационарной функции Грина $G_{\epsilon}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ электрона во внешнем поле [31, 32]:

$$\psi_{\epsilon l m_l}(\mathbf{r}) = 2\pi \mathcal{Y}_{l m_l}(\nabla_{\mathbf{r}'}) G_{\epsilon}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')|_{\mathbf{r}'=0}, \quad (5)$$

где дифференциальный оператор записан через шаровую функцию $\mathcal{Y}_{l m_l}(\nabla_{\mathbf{r}})$ оператора градиента $\nabla_{\mathbf{r}}$ [$\mathcal{Y}_{l m_l}(\mathbf{r}) = r^l Y_{l m_l}(\hat{\mathbf{r}})$], а функция Грина удовлетворяет уравнению

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) - \epsilon\right) G_{\epsilon}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}').$$

Трансцендентное уравнение для энергии ϵ получается путем сшивания проекции решения (5) на сферическую функцию $Y_{l m_l}(\hat{\mathbf{r}})$ с граничным условием (1) (для одноцентральной задачи детали и анализ ряда наиболее важных в приложениях случаев представлены в работах [32, 34]; обобщение на случай монокроматического возмущения $V(\mathbf{r}, t)$ см. в работах [35, 36]).

Рассматривая электрон в поле N атомных центров, расположенных в точках \mathbf{R}_j , $j = 1, \dots, N$, будем считать, что $|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j| \gg r_i^{(c)} + r_j^{(c)}$ для $i \neq j$ ($r_k^{(c)}$ — радиус действия потенциала k -го центра) и каждый из центров поддерживает слабосвязанное состояние с энергией $E_0^{(j)} = -\kappa_j^2/2$ и орбитальным моментом l_j . В этом случае при наложении возмущения $V(\mathbf{r})$ волновая функция $\psi_{\epsilon}(\mathbf{r})$ электрона в основном определяется действием внешнего поля за исключением окрестностей точек $\mathbf{r} = \mathbf{R}_j$, в которых для $\psi_{\epsilon}(\mathbf{r})$ должны выполняться граничные условия, аналогичные (1):

$$\begin{aligned} \psi_{\epsilon}(\mathbf{r})|_{\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{R}_j} \approx & \left[\frac{1}{r_j^{l_j+1}} + \dots \right. \\ & \left. \dots + B_{l_j}(\epsilon - V(\mathbf{R}_j)) r_j^{l_j} \right] f_{l_j, m_j} Y_{l_j, m_j}(\hat{\mathbf{r}}_j). \end{aligned} \quad (6)$$

Здесь $\mathbf{r}_j = \mathbf{r} - \mathbf{R}_j$, $m_j \equiv m_{l_j}$, а $f_{l_j, m_j} \equiv f_{l_j, m_j}(\epsilon)$ — постоянные коэффициенты. Поскольку в точках $\mathbf{r} = \mathbf{R}_j$ потенциальная энергия $V(\mathbf{R}_j)$ в общем случае не мала по сравнению с характерными изменениями ϵ , в окрестности этих точек наличие внешнего

поля учитывается в (6) соответствующим сдвигом энергии ϵ в B_{l_j} (предполагается, что $V(0) = 0$).

Общее выражение для волновой функции $\psi_\epsilon(\mathbf{r})$ электрона во внешнем поле и поле N атомных центров может быть записано в виде суперпозиции одноцентровых функций (5):

$$\psi_\epsilon(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \sum_{m_i=-l_i}^{l_i} f_{l_i m_i} \psi_{l_i m_i}(\mathbf{r}, \mathbf{R}_i), \quad (7)$$

$$\psi_{l_i m_i}(\mathbf{r}, \mathbf{R}_i) = 2\pi \mathcal{Y}_{l_i m_i}(\nabla \mathbf{R}_i) G_\epsilon(\mathbf{r}, \mathbf{R}_i), \quad (8)$$

где $f_{l_i m_i}$ — коэффициенты, входящие в граничное условие (6). Поскольку волновая функция i -го центра $\psi_{l_i m_i}(\mathbf{r}, \mathbf{R}_i)$ сингулярна только при $\mathbf{r} = \mathbf{R}_i$, ее разложение вблизи j -го центра (по $r_j = |\mathbf{r} - \mathbf{R}_j|$) с учетом лишь главных членов по r_j можно представить в виде

$$\begin{aligned} \psi_{l_i m_i}(\mathbf{r}, \mathbf{R}_i) \sim & \frac{(2l_j - 1)!!}{r_j^{l_j+1}} Y_{l_j m_j}(\hat{\mathbf{r}}_j) \delta_{i,j} \delta_{m_i, m_j} + \dots \\ & \dots + \sum_l \sum_{m_l=-l}^l \frac{A_{l_i m_i; l m_l}^{(i,j)}(\epsilon)}{(2l+1)!!} \mathcal{Y}_{l m_l}(\mathbf{r}_j), \quad (9) \end{aligned}$$

где при $i \neq j$ остается лишь регулярная часть (в частности, слагаемое с $l = 0$ в (9) равно $\psi_{l_i m_i}(\mathbf{R}_j, \mathbf{R}_i)$). Явный вид матричных элементов $A_{l_i m_i; l m_l}^{(i,j)}(\epsilon)$ дается соотношениями

$$\begin{aligned} A_{l_i m_i; l m_l}^{(i,j)}(\epsilon) = & 8\pi^2 \mathcal{Y}_{l m_l}(\nabla \mathbf{R}_j) \times \\ & \times \mathcal{Y}_{l_i m_i}(\nabla \mathbf{R}_i) G_\epsilon(\mathbf{R}_j, \mathbf{R}_i), \quad i \neq j, \quad (10) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} A_{l_i m_i; l m_l}^{(i,i)}(\epsilon) = & 8\pi^2 \mathcal{Y}_{l_i m_i}(\nabla \mathbf{R}_i) \lim_{\mathbf{R}_j \rightarrow \mathbf{R}_i} \mathcal{Y}_{l m_l}(\nabla \mathbf{R}_j) \times \\ & \times \left[G_\epsilon(\mathbf{R}_j, \mathbf{R}_i) - \frac{1}{2\pi |\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i|} \right], \quad i = j, \quad (11) \end{aligned}$$

при выводе которых была использована формула (6) из работы [37] для разложения неприводимого тензора ранга J , зависящего от вектора $\mathbf{r}_j + \mathbf{R}_j$, в ряд по шаровым гармоникам $\mathcal{Y}_{l m_l}(\mathbf{r}_j)$ с учетом лишь членов нулевого порядка по r_j в коэффициентах разложения. Из формул (10), (11) очевидны соотношения симметрии:

$$A_{l_i m_i; l m_l}^{(i,j)}(\epsilon) = A_{l m_l; l_i m_i}^{(j,i)}(\epsilon).$$

Проецируя $\psi_\epsilon(\mathbf{r})$ на $Y_{l_j m_j}(\hat{\mathbf{r}}_j)$ в окрестности точки $\mathbf{r} = \mathbf{R}_j$ с использованием (9) и сравнивая результат с граничным условием (6), получаем уравнение для коэффициентов $f_{l m}$:

$$\begin{aligned} B_{l_j}(\epsilon - V(\mathbf{R}_j)) f_{l_j m_j} = & \\ = \sum_{i=1}^N \sum_{m_i=-l_i}^{l_i} A_{l_i m_i; l_j m_j}^{(i,j)}(\epsilon) f_{l_i m_i}. \quad (12) \end{aligned}$$

Размерность системы линейных уравнений (12) в общем случае равна $\sum_i (2l_i + 1)$, а энергия электрона во внешнем поле и поле N атомных центров (или термы квазимолекулы) определяется корнями трансцендентного уравнения

$$\det \left\| A_{l_i m_i; l_j m_j}^{(i,j)}(\epsilon) - B_{l_j}(\epsilon - V(\mathbf{R}_j)) \delta_{i,j} \delta_{m_i, m_j} \right\| = 0. \quad (13)$$

В приближении длины рассеяния для фаз рассеяния [27], т. е. при

$$a_{l_i} = (-1)^{l_i} \kappa_i^{-(2l_i+1)}, \quad r_{l_i} = 0$$

(r_{l_i} — эффективный радиус для i -го центра), зависимость B_{l_i} от энергии ϵ исчезает:

$$B_{l_i}(\epsilon - V(\mathbf{R}_i)) = (-1)^{l_i+1} \kappa_i^{2l_i+1}.$$

В частности, для системы s -центров ($l_i = 0, i = 1, \dots, N$) граничные условия (6) и уравнения (12), (13) в приближении длины рассеяния переходят в соответствующие результаты для волновой функции электрона в поле N δ -потенциалов [24].

Матричные элементы (10), (11) в общем случае весьма громоздки и выражаются непосредственно через G_ϵ только для системы с s -центрами:

$$A_{0,0;0,0}^{(i,j)} = 2\pi G_\epsilon(\mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j), \quad i \neq j,$$

$$A_{0,0;0,0}^{(i,i)} = 2\pi \lim_{\mathbf{R}_i \rightarrow \mathbf{R}_j} \left[G_\epsilon(\mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j) - \frac{1}{2\pi |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|} \right].$$

Если оператор $V(\mathbf{r})$ описывает взаимодействие с однородным электрическим полем \mathbf{F} , матричные элементы $A_{l_i m_i; l_j m_j}^{(i,j)}(\epsilon)$ выражаются через комбинации функций Эйри и их производных. Для двухцентровой системы (с ss - и sp -центрами) они приведены в Приложении.

3. ЭЛЕКТРОННЫЕ ТЕРМЫ СИСТЕМЫ С ИДЕНТИЧНЫМИ s -ЦЕНТРАМИ

3.1. Точные результаты для комплексной энергии $\epsilon(F, R, \theta)$ и сравнение с результатами для слабого поля

Рассмотрим электрон в поле двух одинаковых s -центров, расположенных в точках $\mathbf{r} = \mathbf{R}_1 = \mathbf{R}/2$ и

$\mathbf{R}_2 = -\mathbf{R}/2$, и электрическом поле \mathbf{F} , образующем угол θ с линией, соединяющей центры. При $F = 0$ и $R = |\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2| \rightarrow \infty$ каждый из центров описывается эффективным радиусом r_0 и поддерживает s -состояние с энергией $E_0 = -\kappa_0^2/2$. В этом случае система уравнений (12) для комплексной энергии $\epsilon = \text{Re}\epsilon - i\Gamma/2$ и коэффициентов $f_{l_1=0, m_1=0} \equiv f_1$, $f_{l_2=0, m_2=0} \equiv f_2$ в (7) содержит два уравнения

$$\begin{pmatrix} A_+ & A_0 \\ A_0 & A_- \end{pmatrix} \begin{pmatrix} f_1 \\ f_2 \end{pmatrix} = 0, \quad (14)$$

где

$$A_0 = \mathcal{G}_\epsilon(R), \quad A_\pm = J(\xi_\pm) + \kappa_0 - r_0(\epsilon - E_0 \pm \mathbf{F} \cdot \mathbf{R}/2),$$

а явный вид $J(\xi_\pm)$ и $\mathcal{G}_\epsilon(R)$ в записи через функции Эйри дается формулами (А.6) и (А.7).

Переписывая определитель $A_+A_- - A_0^2$ системы (14) в виде

$$\frac{1}{4} \left(A_+ + A_- - \sqrt{(A_+ - A_-)^2 + 4A_0^2} \right) \times \\ \times \left(A_+ + A_- + \sqrt{(A_+ - A_-)^2 + 4A_0^2} \right),$$

получаем два независимых уравнения для ϵ :

$$A_+ + A_- + \sqrt{(A_+ - A_-)^2 + 4A_0^2} = 0, \quad (15)$$

$$A_+ + A_- - \sqrt{(A_+ - A_-)^2 + 4A_0^2} = 0. \quad (16)$$

При $r_0 = 0$ уравнения (15), (16) следуют из результатов работы [26] как уравнения для полюсов точной функции Грина электрона в поле двух δ -потенциалов и постоянном электрическом поле. При $\mathbf{F} = 0$ из (15), (16) следуют уравнения для невозмущенных энергий E_\pm двух электронных термов, соответствующих симметричному (+) и антисимметричному (-) (относительно перестановки центров) состояниям системы,

$$(k_\pm - \kappa_0) \left[1 - \frac{1}{2} r_0 (k_\pm + \kappa_0) \right] = \pm \frac{\exp(-k_\pm R)}{R}, \quad (17)$$

где $k_\pm = \sqrt{-2E_\pm}$. В случае $r_0 = 0$ (которым мы и ограничимся ниже для сравнения точных численных результатов для ϵ_\pm с результатами работы [26] для случая слабого поля) соотношение (17) дает известный результат для обусловленного обменным взаимодействием расщепления энергетических уровней электрона в поле двух δ -потенциалов [25]. При $\mathbf{F} \neq 0$ соотношения (15) и (16) представляют собой

точные трансцендентные уравнения для комплексных энергий ϵ_+ и ϵ_- (переходящих, соответственно, в E_\pm при $F = 0$) при произвольных F , R и ориентации \mathbf{F} относительно \mathbf{R} ,

$$\epsilon_\pm = \text{Re}\epsilon_\pm - \frac{i}{2}\Gamma_\pm = E_\pm + \Delta\epsilon_\pm - \frac{i}{2}\Gamma_\pm, \quad (18)$$

где $\Delta\epsilon_\pm$ в пределе слабого поля F дает квадратичный по полю штарковский сдвиг уровней E_\pm :

$$\Delta\epsilon_\pm = \text{Re}\epsilon_\pm - E_\pm = -\frac{1}{2}\beta_\pm F^2.$$

Для одноцентральной задачи (атомарный отрицательный ион) сдвиг и уширение энергии E_0 связанного s -состояния в модели δ -потенциала были получены в работе [38] в приближении слабого поля F (в туннельном режиме). Результаты для сильного поля (в том числе, аналитические аппроксимации для $\text{Re}\epsilon$ и Γ) см. в работе [39]. Формулы для сдвига и уширения энергий E_\pm связанных состояний системы с двумя идентичными δ -центрами в режиме слабого поля [$F \ll \tilde{F}$, где $\tilde{F} = (|E_\pm| - FR)^{3/2}$] были получены в работе [26] [см. формулы (29) для Γ_\pm и (28) для поляризуемости β_\pm]. Для дальнейших сравнений мы приведем только формулу для Γ_\pm из [26], представив ее в виде

$$\Gamma_\pm = \frac{F}{2k_\pm} \exp\left(-\frac{2}{3} \frac{k_\pm^3}{F}\right) g(F, R, \theta), \\ g(F, R, \theta) = \frac{\text{ch}(k_\pm R \cos \theta) \pm (1 - FR^2/4k_\pm)}{1 \pm \exp(-k_\pm R)}, \quad (19)$$

где $\text{ch} x = (e^x + e^{-x})/2$, а сохранение члена, пропорционального F , в выражении для $g(F, R, \theta)$ необходимо лишь для Γ_- при $\theta \rightarrow \pi/2$, когда $g \sim F$ и зависимость предэкспоненциального множителя от F меняется на квадратичную.

Для иллюстрации поведения функции $\epsilon_\pm(F, R, \theta)$ в широком интервале значений F и R и области применимости аналитических результатов [26] на рис. 1 и 2 показана зависимость реальных и мнимых частей комплексных энергий ϵ_+ и ϵ_- от F и R для параллельной ($\theta = 0$) и перпендикулярной ($\theta = 90^\circ$) геометрии. Как видно из рис. 1, при $\theta = 90^\circ$ даже в области сильных полей ($F \lesssim k_\pm^3$) положение уровней прекрасно согласуется с результатами для слабого поля, а точные ширины Γ_\pm лишь ненамного превышают величины, получаемые из (19). (Это объясняется тем, что при $\theta = 90^\circ$ диагональные матричные элементы A_\pm из формулы (14) не зависят от R и остаются теми же, что и для изолированного атомного центра, для которого результаты слабого поля [38] применимы вплоть до $F \sim \kappa_0^3$ [39].)

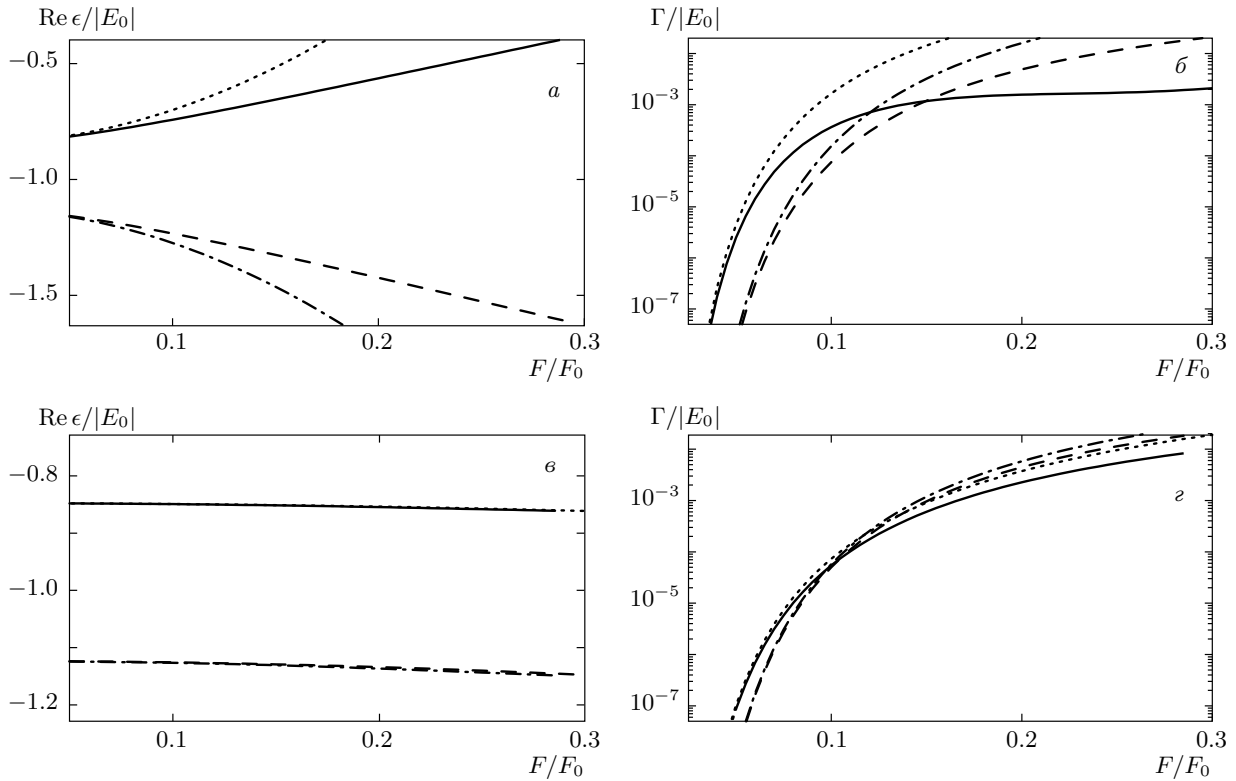


Рис. 1. Зависимости положения ($\text{Re } \epsilon_{\pm}$) и ширины ($\Gamma_{\pm} = -2 \text{Im } \epsilon_{\pm}$) электронных термов в поле двух идентичных s -центров от напряженности электрического поля при $R = 2\kappa_0^{-1}$ и $\theta = 0$ ($a, б$), 90° ($в, г$). Сплошные (штриховые) линии: точные результаты для ϵ_- (ϵ_+); пунктирные (штрихпунктирные) линии: результаты Далидчика и Слонима [26] для ϵ_- (ϵ_+). $F_0 = \kappa_0^3$, $E_0 = -\kappa_0^2/2$

Однако при $\theta = 0$ значительное завышение результатов [26] по сравнению с точными начинается уже с $F \approx 0.1\kappa_0^3$ (рис. 1а,б). При $\theta = 90^\circ$ хорошее согласие точных и аналитических результатов [26] наблюдается и для зависимостей положения и ширины уровней от R в слабом поле (рис. 1в,г). Однако в случае $\theta = 0$, когда электрическое поле полностью разрушает перестановочную симметрию задачи, из рис. 2а,б видно, что даже в достаточно слабом поле ($F = 0.015\kappa_0^3$) поведение $\text{Re } \epsilon_{\pm}$ и Γ_{\pm} с ростом R начиная с $R \approx 3\kappa_0^{-1}$ резко отличается от предсказываемого в приближении слабого поля [26]. Наиболее интересным эффектом сильного поля представляется необычный минимум в зависимости Γ_- от R на рис. 2б, возникновение которого, как будет показано ниже, можно объяснить, учитывая A_0 в формуле (14) в рамках теории возмущений.

3.2. Теория возмущений по обменному взаимодействию

Хотя в общем случае недиагональный матричный элемент A_0 , ответственный за обменное взаимо-

действие, не является малым, его величина быстро убывает с ростом R , так что начиная с некоторого R можно использовать итерационную процедуру для учета A_0 при нахождении комплексных энергий ϵ_{\pm} . Выбор этой процедуры зависит от соотношения между A_0 и разностью $A_+ - A_-$. При выполнении условия

$$\Delta = \left| \frac{A_0}{A_+ - A_-} \right| \ll 1 \tag{20}$$

разложение подкоренных выражений в формулах (15), (16) дает

$$A_+ = -A_0^2 / (A_+ - A_-), \tag{21}$$

$$A_- = A_0^2 / (A_+ - A_-). \tag{22}$$

Рассматривая правые части в (21) и (22) как возмущение, получаем

$$\epsilon_{\pm} \approx \epsilon_{\pm}^{(0)} + \delta_{\pm}(\epsilon_{\pm}^{(0)}), \tag{23}$$

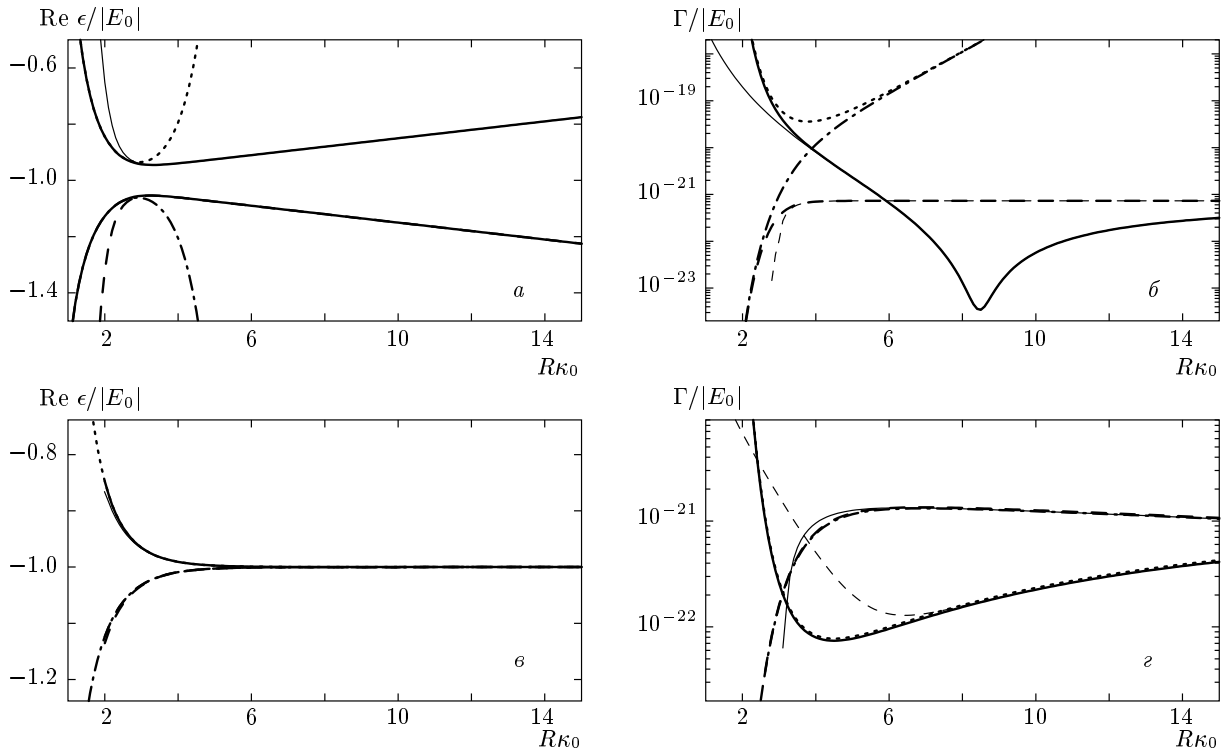


Рис. 2. То же, что на рис. 1, но для зависимости от R при $F = 0.015\kappa_0^3$. Тонкие сплошные и штриховые линии: результаты теории возмущений по обменно-взаимодействию (см. разд. 3.2)

где $\epsilon_{\pm}^{(0)}$ — корни трансцендентных уравнений

$$A_-(\epsilon_+^{(0)}) = 0, \quad A_+(\epsilon_-^{(0)}) = 0, \quad (24)$$

а поправки $\delta_{\pm}(\epsilon_{\pm}^{(0)})$ определяются соотношениями

$$\delta_+ = \frac{A_0^2}{A_+ A'_-} \Big|_{\epsilon=\epsilon_+^{(0)}}, \quad \delta_- = \frac{A_0^2}{A'_+ A_-} \Big|_{\epsilon=\epsilon_-^{(0)}}, \quad (25)$$

где $A'_{\pm} \equiv \partial A_{\pm}(\epsilon)/\partial \epsilon$. Как следует из определения $J(\xi_{\pm})$, см. (A.5), (A.6), A_+ и A_- различаются лишь знаками в комбинациях $\epsilon \pm \mathbf{F} \cdot \mathbf{R}/2$, содержащих всю зависимость A_{\pm} от ϵ и \mathbf{R} . Если обозначить $\epsilon \pm \mathbf{F} \cdot \mathbf{R}/2$ как $\epsilon^{(DC)}$, то оба уравнения (24) становятся идентичными и дают уравнение для комплексной энергии $\epsilon^{(DC)}$ атомарного отрицательного иона в поле \mathbf{F} , решение которого хорошо известно как для слабого, так и для сильного полей F [38, 39]. В результате выражение для ϵ_{\pm} в приближении (20) принимает вид

$$\epsilon_{\pm} = \epsilon^{(DC)} + \delta_{\pm} \mp \frac{\mathbf{F} \cdot \mathbf{R}}{2}. \quad (26)$$

Решение системы (14) для коэффициентов f_1 и f_2 , определяющих степень локализации электрона

возле первого и второго центров (в отсутствие поля $f_1 = \pm f_2$), дает

$$\frac{f_1}{f_2} = -\frac{A_0}{A_+} \Big|_{\epsilon=\epsilon_+^{(0)}} \quad \text{для } \epsilon = \epsilon_+^{(0)}, \quad (27)$$

$$\frac{f_2}{f_1} = -\frac{A_0}{A_-} \Big|_{\epsilon=\epsilon_-^{(0)}} \quad \text{для } \epsilon = \epsilon_-^{(0)}. \quad (28)$$

Таким образом, с ростом R электрон в состоянии с энергией $\epsilon = \epsilon_+$ в основном локализуется возле второго центра (в точке $\mathbf{R}_2 = -\mathbf{R}/2$), а в состоянии с энергией $\epsilon = \epsilon_-$ — в окрестности первого центра ($\mathbf{R}_1 = \mathbf{R}/2$).

Выражения (26)–(28) неприменимы при ортогональной геометрии ($\mathbf{F} \cdot \mathbf{R} = 0$), когда $A_+ = A_- \equiv A(\epsilon)$ и условие (20) не выполняется. В этом случае итерационный учет обменно-взаимодействия состоит в решении системы (16), которая сводится к уравнениям

$$A(\epsilon) = \pm A_0,$$

при этом правая часть рассматривается как возмущение. В результате получаем

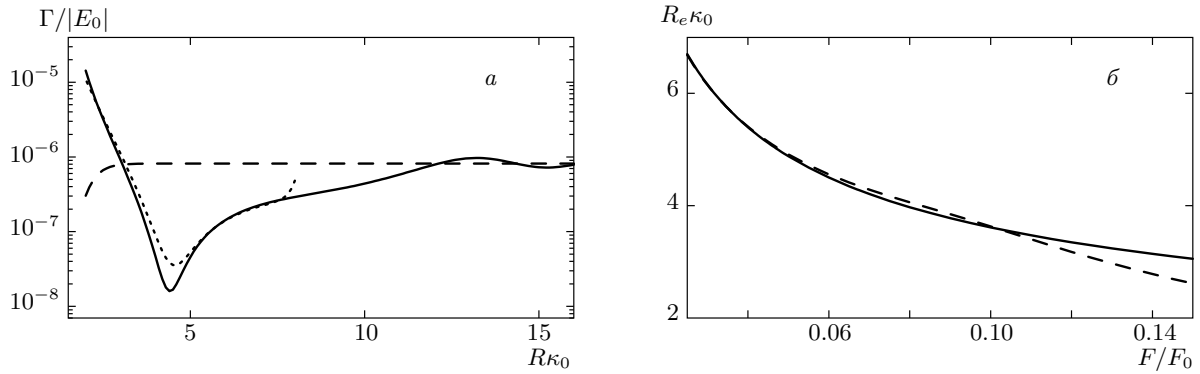


Рис. 3. а) Зависимости ширины Γ_{\pm} двухцентрковой ss -системы от R при $F = 0.06\kappa_0^3$. Сплошная (штриховая) линия: точный результат для $\Gamma_-(\Gamma_+)$; пунктирная линия: результат, полученный из (34). б) Зависимости положения минимума ($R = R_e(F)$) от напряженности электрического поля. Сплошная линия: точный результат; штриховая линия: результат, полученный из (34). $F_0 = \kappa_0^3$, $E_0 = -\kappa_0^2/2$

$$\begin{aligned} \epsilon_{\pm} &= \epsilon^{(DC)} \mp \delta(\epsilon^{(DC)}), \\ \delta(\epsilon^{(DC)}) &= \frac{A_0}{A'(\epsilon)} \Big|_{\epsilon=\epsilon^{(DC)}}. \end{aligned} \tag{29}$$

Легко видеть, что при $\theta = \pi/2$ отношение $|f_1/f_2| = 1$ для обоих состояний (поскольку при ортогональной геометрии перестановочная симметрия сохраняется и при наличии поля).

Результаты, представленные на рис. 2, показывают, что итерационный учет обменного взаимодействия справедлив для $R \gtrsim 3\kappa_0^{-1}$. Как уже отмечалось, с увеличением R электрон локализуется в окрестности одного из центров и, следовательно, основной вклад в сдвиг энергии определяется разностью потенциалов электрического поля между началом координат (где $V(\mathbf{r}) = 0$) и точкой расположения центра, т. е. членами $\pm \mathbf{F} \cdot \mathbf{R}/2$ в (26). Отметим, что линейная зависимость положения уровня от R не может быть получена в рамках теории возмущений по F , поскольку в этом случае кроме малости F необходима и малость произведения $\mathbf{F} \cdot \mathbf{R}$ по сравнению с разностью энергий $|\epsilon_+ - \epsilon_-|$ [26]. Поэтому в случае $\mathbf{F} \cdot \mathbf{R} = 0$ штарковский сдвиг является квадратичным по F и хорошо описывается в рамках теории возмущений (см. рис. 2б), а для углов θ , близких к нулю, условие $|\mathbf{F} \cdot \mathbf{R}/(\epsilon_+ - \epsilon_-)| \ll 1$ нарушается с ростом R и зависимость сдвига уровня от F приближается к линейной (т. е. квадратичный эффект Штарка переходит в линейный).

Зависимость ширины электронных термов от R наиболее интересна при параллельной геометрии ($\theta = 0$) (см. рис. 2б, а также результаты для бо-

лее сильного поля $F = 0.06\kappa_0^3$ на рис. 3а). С ростом R ширина основного состояния Γ_+ экспоненциально быстро принимает предельное значение (для заданного F), определяемое мнимой частью энергии $\epsilon^{(DC)}$ одноцентрковой задачи. Напротив, ширина Γ_- верхнего уровня вначале убывает, достигает минимума в узком интервале R и затем, осциллируя около предельного значения $\epsilon^{(DC)}$, асимптотически приближается к нему (см. рис. 3а). Такое поведение $\Gamma_{\pm}(R)$ можно объяснить, учитывая отмеченную выше локализацию электрона в основном и возбужденном состояниях на разных центрах с ростом R . В основном состоянии электрон локализуется на втором центре (в точке $-\mathbf{R}/2$) и, следовательно, туннелирует в направлении $-\mathbf{F}$ практически без взаимодействия с первым центром. Для верхнего состояния отношение коэффициентов f_1/f_2 экспоненциально убывает с ростом R до значения $R = R_0 \approx \kappa_0^2/2F$, начиная с которого убывание происходит значительно медленнее ($\sim R^{-3/2}$). Особенность точки R_0 состоит в том, что при $R > R_0$ электрон уже не может быть локализован вблизи точки $-\mathbf{R}/2$ (так как $\mathbf{F} \cdot \mathbf{R} + \epsilon_- > 0$) и в этом случае говорят о режиме «надбарьерного распада» [12–14]. В этом режиме электрон, локализованный в возбужденном состоянии возле первого центра (в точке $\mathbf{r} = \mathbf{R}/2$), при прохождении через барьер частично рассеивается на потенциале второго центра. Поэтому осцилляции в $\Gamma_-(R)$ определяются интерференцией двух волн: рассеянной в направлении $-\mathbf{F}$ и возникающей в результате рассеяния в направлении \mathbf{F} с последующим отражением от потенциального барьера, образованного электрическим полем. Период ΔR осцилляций Γ_- с изменени-

ем R можно оценить через разность фаз $\Delta\phi$ между прямой и отраженной волнами, которая определяется классическим действием \mathcal{S} , набираемым электроном при движении от точки выхода из-под барьера до рассеивающего центра (в абсолютных единицах):

$$\Delta\phi(R) = \frac{2\mathcal{S}}{\hbar} = \frac{2}{\hbar} \int_{-R/2}^{\text{Re}\epsilon_-/|e|F} p dr = \frac{2\sqrt{2m}}{3|e|F\hbar} (|e|FR - |E_0|)^{3/2}, \quad (30)$$

где для ϵ_- использовано приближенное соотношение $\epsilon_- \approx |e|FR/2 - |E_0|$. Определяя ΔR из уравнения

$$\Delta\phi(R + \Delta R) - \Delta\phi(R) = 2\pi,$$

в пределе больших R получаем

$$\Delta R \approx 2\pi\hbar [2m(|e|FR - |E_0|)]^{-1/2}.$$

Аналогичный результат для ΔR можно получить и более строго, используя асимптотические разложения для A_0, A_{\pm} в выражении (25) для δ_- . Очевидно, что указанное anomальное поведение $\Gamma_-(R)$ чувствительно к геометрии задачи и при $\theta = 90^\circ$ осцилляции в $\Gamma_-(R)$ исчезают ввиду отсутствия барьера вдоль оси молекулы.

Выражения (25), (26) являются точными по полю F . Используя асимптотики функций Эйри, можно получить аналитический вид $\text{Re}\epsilon_{\pm}$ и Γ_{\pm} при малых F . В частности, выражение для Γ_- можно записать в виде

$$\Gamma_- = \Gamma^{(DC)} - f_-(F, R, \theta), \quad (31)$$

где $\Gamma^{(DC)}$ — ширина уровня в одноцентровой задаче [38, 40]:

$$\Gamma^{(DC)} = \frac{C_{\kappa_0 0}^2 F}{4\kappa_0^2} \exp\left(-\frac{2\kappa_0^3}{3F}\right), \quad (32)$$

$$f_-(F, R, \theta) = \frac{C_{\kappa_0 0}^2 F}{2\kappa_0 R N \sqrt{z_+ z_-}} \exp\left(-\frac{2z_+^{3/2}}{3F}\right) \times \left[1 - \frac{(\sqrt{z_+} + \sqrt{z_-})^2}{8RNz} \times \exp\left(-\frac{2[z_+^{3/2} - z_-^{3/2}]}{3F}\right) \right], \quad (33)$$

$$z = \kappa_0^2 - 2\mathbf{F} \cdot \mathbf{R}, \quad z_{\pm} = \kappa_0^2 - \mathbf{F} \cdot \mathbf{R} \pm FR,$$

$$N = a_0^{-1} - \sqrt{z} + \frac{r_0 z}{2}.$$

Поскольку $z_+ = \kappa_0^2$ и $z_- = z$ при $\theta = 0$, в этом случае слагаемое $f_-(F, R, \theta)$ в формуле (31) изменяет только предэкспоненциальный множитель в формуле (32). Выражения (31)–(33) при $r_0 = 0, a_0 = \kappa_0^{-1}$ и $\theta = 0$ позволяют аналитически описать зависимость Γ_- от R на рис. 2б и 3а в области минимума. Для этого случая формула (31) упрощается:

$$\Gamma_-(\theta = 0) = \frac{F}{2\kappa_0} \exp\left(-\frac{2\kappa_0^3}{3F}\right) \times \left[1 - \frac{\kappa_0^2(1 + \mathcal{E})}{FR^2\mathcal{E}} \left(1 - \frac{\kappa_0(1 + \mathcal{E})^3}{16FR^2\mathcal{E}^2} \right) \right], \quad (34)$$

где

$$\mathcal{E} = \sqrt{1 - \frac{2FR}{\kappa_0^2}}$$

и учтено, что $C_{\kappa_0 0} = \sqrt{2\kappa_0}$ при $r_0 = 0$ (см. (4)). Анализ зависимости предэкспоненциального множителя в формуле (34) от R показывает, что в области $R < \kappa_0^2/(2F)$ она имеет единственный минимум в точке $R = R_e(F)$, положение которого определяется корнем полинома пятой степени. На рис. 3б показано хорошее согласие зависимости R_e от F , полученной из анализа соотношения (34), с результатами решения точного уравнения для $\epsilon_-(\theta = 0)$.

Ориентационная зависимость комплексных энергий ϵ_{\pm} электрона в поле двух s -центров показана на рис. 4 для двух значений R . При достаточно малых R (см. рис. 4б), ширина Γ_- верхнего состояния значительно превышает Γ_+ и обе ширины имеют максимум при $\theta = 0$ и минимум при $\theta = 90^\circ$. Такая зависимость качественно согласуется с результатами для слабого поля, поскольку в этом случае вся зависимость ширин от θ определяется мнимыми частями диагональных матричных элементов A_{\pm} , т. е. экспоненциальными членами типа

$$\exp\left[-\frac{2(-2E_{\pm} \pm \mathbf{F} \cdot \mathbf{R})^{3/2}}{F}\right] \approx \exp\left(-\frac{2|2E_{\pm}|^{3/2}}{F}\right) \exp\left(\pm\sqrt{2|E_{\pm}|}R \cos\theta\right), \quad (35)$$

где $E_{\pm} = \epsilon_{\pm}(F = 0)$. Из формулы (35) видно, что зависимость Γ_{\pm} от θ определяется быстро меняющимся коэффициентом $\exp(\sqrt{2|E_{\pm}|}R \cos\theta)$ в согласии с рис. 4б. С увеличением R или F приближение слабого поля (а вместе с ним и разложения типа (35)) становится неприменимым и ориентационная зависимость становится более сложной, в частности, положение максимумов и минимумов Γ_- уже зависит

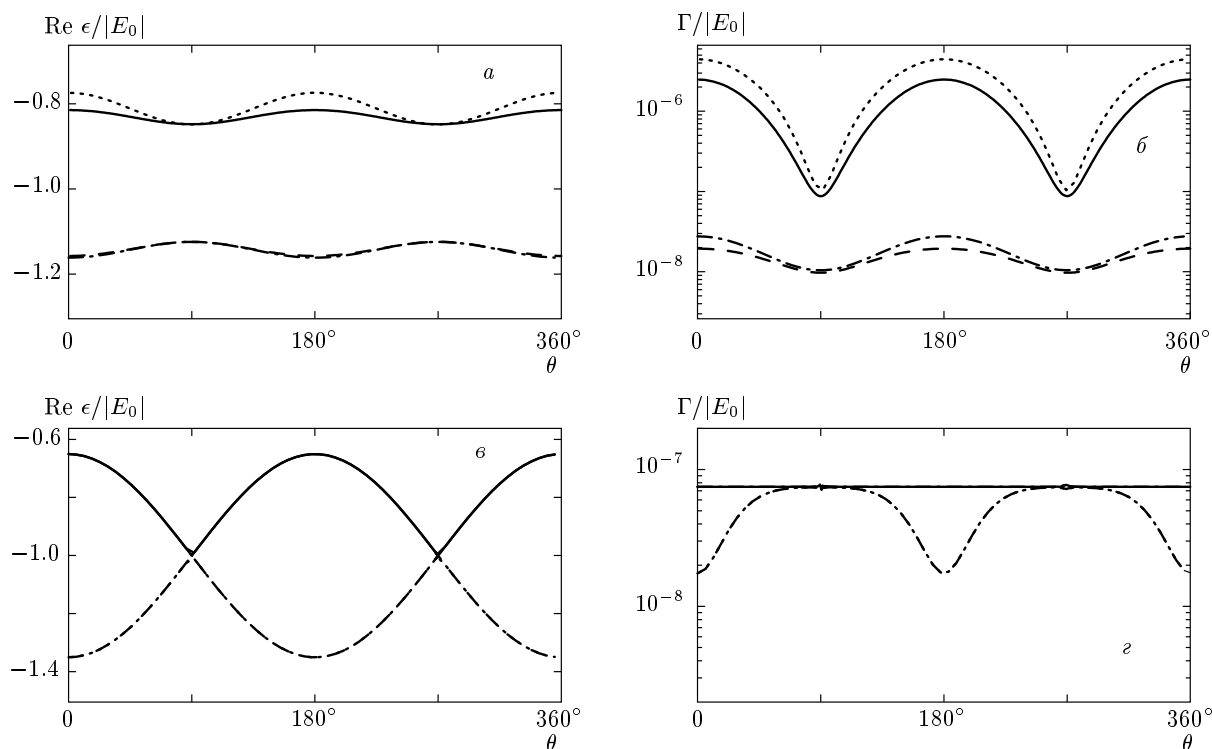


Рис. 4. Зависимости положения (*a, в*) и ширины (*б, з*) электронных термов в поле двух *s*-центров от угла θ между \mathbf{R} и \mathbf{F} при $F = 0.05\kappa_0^3$ и $R = 2\kappa_0^{-1}$ (*a, б*) и $7\kappa_0^{-1}$ (*в, з*). Сплошные и штриховые линии: точные результаты для ϵ_- и ϵ_+ ; пунктирные и штрихпунктирные линии на рис. *a, б*: результаты работы [26]; пунктирные и штрихпунктирные линии на рис. *в, з*: результаты теории возмущений по обменному взаимодействию (они практически совпадают с точными).
 $E_0 = -\kappa_0^2/2$

от R (см. рис. 4з), а угловая зависимость Γ_+ исчезает.

4. ДВУХЦЕНТРОВАЯ СИСТЕМА С НЕЭКВИВАЛЕНТНЫМИ *s*-ЦЕНТРАМИ

В случае неэквивалентных *s*-центров ($\kappa_1 \neq \kappa_2$; для определенности будем считать, что $\kappa_1 < \kappa_2$) принципиальное отличие от системы с идентичными центрами состоит в том, что молекулярная система имеет ненулевой дипольный момент $\mathbf{d}_{ss} \sim \mathbf{R}$ при $\mathbf{F} = 0$ вследствие разного воздействия центров на слабосвязанный электрон и связанного с этим различия в распределении электронной плотности в области первого и второго центров. Поэтому при $F \rightarrow 0$ разложение сдвига уровней по степеням F начинается с члена порядка F (линейный эффект Штарка), а энергии основного и возбужденного термов с ростом R сближаются вплоть до точки квазипересечения. Для единообразного описания положения уровней при малых F , включая область квазипересече-

ния молекулярных термов, удобно использовать итерационную процедуру для решения системы уравнений (12) (с $N = 2$ и $l_i = l_j = 0$) на базе модифицированного поля «нулевого» приближения, в котором линейный эффект Штарка содержится уже в энергиях $E = E(\mathbf{F})$ нулевого приближения. Для этого, используя асимптотические разложения функций Эйри при $|\xi_{\pm}| \gg 1$, разложим матричные элементы $A_{0,0;0,0}^{(i,j)}$ в (A.3) и (A.4) в асимптотические ряды с учетом членов низшего порядка по полю для вещественных ($\sim F^2$) и мнимых ($\sim F$) частей:

$$J(\xi_{\pm}) = -\kappa_{\pm} + \frac{iF}{4\kappa_{\pm}^2} \exp\left(-\frac{2\kappa_{\pm}^3}{3F}\right) + \frac{F^2}{8\kappa_{\pm}^5}, \quad (36)$$

$$G_{\epsilon}(R) = \frac{\exp(-\kappa R)}{R} + i\frac{F}{4\kappa^2} \exp\left(-\frac{2\kappa^3}{3F}\right) + \frac{F^2 \exp(-\kappa R)}{8\kappa^3} \left(\frac{R^2}{3} + \frac{R}{\kappa} + \frac{1}{\kappa^2}\right), \quad (37)$$

где

$$\kappa = \sqrt{-2\epsilon}, \quad \kappa_{\pm} = \sqrt{-(2\epsilon \pm \mathbf{F} \cdot \mathbf{R})}.$$

Учитывая лишь главные (первые) члены в разложениях (36), (37) и заменяя точную энергию $\epsilon(\mathbf{F})$ на $E(\mathbf{F}) = -k^2/2$, систему уравнений (12) в «нулевом» приближении можно записать в виде

$$\begin{pmatrix} Z_0^{(1)}(k_+) & \frac{e^{-kR}}{R} \\ \frac{e^{-kR}}{R} & Z_0^{(2)}(k_-) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} f_1 \\ f_2 \end{pmatrix} = 0, \quad (38)$$

$$Z_0^{(i)}(k) = (\kappa_i - k) \left[1 - \frac{r_0^{(i)}}{2} (\kappa_i + k) \right], \quad (39)$$

где

$$k = \sqrt{-2E}, \quad k_{\pm} = \sqrt{-(2E \pm \mathbf{F} \cdot \mathbf{R})},$$

а $r_0^{(1)}$ и $r_0^{(2)}$ — эффективные радиусы для первого и второго центров. Вся зависимость системы (38) и, соответственно, энергии E от \mathbf{F} связана только с наличием членов $\pm \mathbf{F} \cdot \mathbf{R}$ в выражениях для k_{\pm} в диагональных матричных элементах $Z_0^{(i)}$. Два вещественных значения энергии $E = E^{\pm}(\mathbf{F})$, получаемые из решения системы уравнений (38), определяют «нулевые» приближения для энергий основного (E^+) и возбужденного (E^-) молекулярных термов в поле, переходящих при $\mathbf{F} = 0$ в невозмущенные энергии E_0^{\pm} , следующие из (38) при замене k_{\pm} и k на $k_0^{\pm} = \sqrt{-2E_0^{\pm}}$. Вклад членов порядка F и F^2 в разложениях (36) и (37) для матричных элементов при решении уравнения (13) для ϵ учтем по теории возмущений на базе решений системы (38). Для этого представим ϵ в виде

$$\epsilon^{\pm} = E^{\pm}(\mathbf{F}) + \Delta\epsilon^{\pm}$$

и при решении трансцендентного уравнения (13) ограничимся линейным членом по $\Delta\epsilon$ и членами порядка F и F^2 , происходящими от разложений (36) и (37) для матричных элементов $A_{0,0;0,0}^{(i,j)}$ в (13). При этом оказывается, что разложение сдвига уровней по F начинается с членов порядка F^2 , как в случае квадратичного эффекта Штарка, так что результирующее выражение для $\Delta\epsilon^{\pm}$ можно записать в виде

$$\Delta\epsilon^{\pm} = -\frac{1}{2}\alpha^{\pm}(\mathbf{F})F^2 - i\frac{\Gamma^{\pm}}{2}, \quad (40)$$

$$\alpha^{\pm}(\mathbf{F}) = \frac{1}{4N} \left[\frac{k_+^{-5}}{Z_0^{(1)}(k_+)} + \frac{k_-^{-5}}{Z_0^{(2)}(k_-)} - 2Rk^{-5} \left(1 + kR + \frac{1}{3}(kR)^2 \right) \right], \quad (41)$$

$$\Gamma^{\pm} = \frac{F}{2N} \left[\frac{k_+^{-2}}{Z_0^{(1)}(k_+)} \exp\left(-\frac{2k_+^3}{3F}\right) + \frac{k_-^{-2}}{Z_0^{(2)}(k_-)} \exp\left(-\frac{2k_-^3}{3F}\right) - 2Rk^{-2} \times \exp\left(kR - \frac{2k^3}{3F}\right) \right], \quad (42)$$

где

$$N = \frac{C_0^{(1)}(k_+)}{Z_0^{(1)}(k_+)} + \frac{C_0^{(2)}(k_-)}{Z_0^{(2)}(k_-)} - \frac{2R}{k}, \quad (43)$$

$$C_0^{(i)}(k) = k^{-1} - r_0^{(i)}. \quad (44)$$

Результат для $\alpha^{\pm}(\mathbf{F} = 0)$ (приближение слабого поля) следует из формул (41), (43) при $k_{\pm} = k = k_0$, $k_0^{\pm} = \sqrt{-2E_0^{\pm}}$:

$$\alpha^{\pm}(0) = \frac{R}{4k_0^5 N(k_0)} \left[\left(Z_0^{(1)}(k_0) + Z_0^{(2)}(k_0) \right) \times \times R \exp(2k_0 R) - 2 \left(1 + k_0 R + \frac{1}{3}(k_0 R)^2 \right) \right], \quad (45)$$

где $k_0 = \sqrt{-2E_0^+}$ для $\alpha^+(0)$, $k_0 = \sqrt{-2E_0^-}$ для $\alpha^-(0)$, а $N(k_0)$ дается выражением (43) с $k_{\pm} = k = k_0$. Однако выражение (45) дает не зависящие от \mathbf{F} поляризуемости β^{\pm} невозмущенных термов E_0^{\pm} только для случая ортогональной геометрии ($\theta = \pi/2$), поскольку при разложении энергий $E^{\pm}(\mathbf{F})$ нулевого приближения в ряд по F возникают дополнительные слагаемые порядка $(F \cos \theta)^2$. Это разложение можно получить итерационным решением уравнения (38), представляя $E^{\pm}(\mathbf{F})$ в виде $E^{\pm}(\mathbf{F}) = E_0^{\pm} + \Delta E^{\pm}$. Разлагая k_{\pm} в диагональных матричных элементах в (38) до членов порядка F^2 , для ΔE^{\pm} имеем

$$\Delta E^{\pm}(\mathbf{F}) = -\mathbf{d}_{ss}^{\pm} \cdot \mathbf{F} - \frac{1}{2}\alpha_0^{\pm} F^2, \quad (46)$$

где \mathbf{d}_{ss}^{\pm} — упоминавшийся выше постоянный дипольный момент:

$$\mathbf{d}_{ss}^{\pm} = d_0^{\pm} \mathbf{R}, \quad (47)$$

$$d_0^{\pm} = \frac{1}{2N(k_0)} \left[\frac{C_0^{(1)}(k_0)}{Z_0^{(1)}(k_0)} - \frac{C_0^{(2)}(k_0)}{Z_0^{(2)}(k_0)} \right].$$

(Отметим, что выражение (47) можно получить и непосредственным расчетом \mathbf{d}_{ss}^{\pm} как среднего значения вектора \mathbf{r} с невозмущенными двухцентровыми волновыми функциями.) Из (47) видно, что

\mathbf{d}_{ss}^\pm исчезает в случае идентичных s -центров (когда $C_0^{(1)} = C_0^{(2)}$, $Z_0^{(1)} = Z_0^{(2)}$). Коэффициент α_0^\pm , определяющий квадратичный по F член в (46), имеет вид

$$\alpha_0^\pm = \frac{R^2 \cos^2 \theta}{2k_0^3 N(k_0)} \left[\frac{(2d_0^\pm - 1)^2}{Z_0^{(1)}(k_0)} + \frac{(2d_0^\pm + 1)^2}{Z_0^{(2)}(k_0)} + 2k_0^3 \frac{C_0^{(1)}(k_0)C_0^{(2)}(k_0)}{Z_0^{(1)}(k_0)Z_0^{(2)}(k_0)} [(2d_0^\pm)^2 - 1] - 8(d_0^\pm)^2 R(1 + 2k_0 R) \right], \quad (48)$$

а его сумма с $\alpha^\pm(\mathbf{F} = 0)$ из (45) дает полную поляризуемость β^\pm гетерополярного иона с $\kappa_1 \neq \kappa_2$:

$$\beta^\pm(R, \theta) = \alpha^\pm(0) + \alpha_0^\pm.$$

Выражение для β^\pm существенно упрощается для случая гомеополярного иона ($\kappa_1 = \kappa_2$) и при $r_0^{(1)} = r_0^{(2)} = 0$ совпадает с полученным в работе [26] в модели δ -потенциалов. (Укажем, что отличным от нашего методом выражение для поляризуемости $\beta^\pm(R, \theta = 0)$ иона с двумя s -центрами с $\kappa_1 \neq \kappa_2$ получено в работе [41] в модели δ -потенциалов. Однако выражение, приведенное в работе [41], является чрезвычайно громоздким и не следует из нашего результата для случая $r_0^{(1)} = r_0^{(2)} = 0$. Численное сравнение также показывает существенное отличие наших результатов для $\beta^\pm(R, 0)$ от результатов работы [41].)

Ширины Γ^\pm из формулы (42) в пределе слабого поля ($\Gamma_{F \rightarrow 0}^\pm \equiv \Gamma_0^\pm$) и $r_0^{(1)} = r_0^{(2)} = 0$ имеют вид

$$\Gamma_0^\pm = \frac{F}{2k_0(\kappa_1 + \kappa_2 - 2k_0 - 2R^{-1} \exp(-2k_0 R))} \times \exp\left(-\frac{2k_0^3}{3F} - 2d_0^\pm k_0 R \cos \theta\right) [(\kappa_2 - k_0) \times \exp(k_0 R \cos \theta) + (\kappa_1 - k_0) \exp(-k_0 R \cos \theta) - 2R^{-1} \exp(-k_0 R)]. \quad (49)$$

Интересно, что при ортогональной геометрии ($\theta = \pi/2$) предэкспоненциальный множитель в правой части (49) для верхнего уровня (в Γ_0^-) имеет минимум, но не исчезает, как при $\kappa_1 = \kappa_2 = \kappa_0$ в (19) (обращение Γ_0^- в (49) в нуль в последнем случае очевидно из соотношения

$$k_0^\pm - \kappa_0 = \pm \exp(-k_0^\pm R/R),$$

следующего из (17) при $r_0 = 0$, и связано с наличием дополнительного множителя порядка F в вероятно-

сти туннелирования из антисимметричного состояния в направлении, перпендикулярном оси аксиальной симметрии, аналогично вероятности туннелирования из одноцентрового p -состояния с $|m| = 1$ [40]).

На рис. 5 приведены положения и ширины термов ϵ^+ и ϵ^- ss -системы с $\kappa_2 = 0.8\kappa_1$ и $r_0^{(1)} = r_0^{(2)} = 0$ в широком интервале R и напряженностей поля F . Как видно, аналитические результаты (41), (42) прекрасно согласуются с точными результатами для $\text{Re} \epsilon$ и Γ , полученными из численного решения уравнения (13). Результаты для $\text{Re} \epsilon$ на рис. 5а, в, полученные по формуле для обычного эффекта Штарка (с независимыми от F величинами \mathbf{d}_{ss}^\pm и β^\pm),

$$\text{Re} \epsilon^\pm = E_0^\pm - \mathbf{d}_{ss}^\pm \cdot \mathbf{F} - \frac{1}{2} \beta^\pm F^2, \quad (50)$$

хорошо описывают сдвиг уровней вплоть до области квазипересечения термов ($\text{Re} \epsilon^+ \approx \text{Re} \epsilon^-$), начиная с которой описание положения уровней в рамках теории возмущений для изолированных уровней уже неприменимо.

Характерной особенностью рис. 5б, г является резкое изменение поведения ширины уровней в области квазипересечения термов ϵ^+ и ϵ^- с ростом R или F . Для выяснения природы такого поведения проанализируем систему уравнений (38) в пределе сильного поля \mathbf{F} . Рассматривая диагональные матричные элементы в (38) как функции энергии $E(\mathbf{F})$, разложим их в окрестности точек

$$E_1 = -\frac{\kappa_1^2}{2} - \frac{\mathbf{F} \cdot \mathbf{R}}{2}, \quad E_2 = -\frac{\kappa_2^2}{2} + \frac{\mathbf{F} \cdot \mathbf{R}}{2} :$$

$$\kappa_1 - k_+ - \frac{r_0^{(1)}}{2}(\kappa_1^2 - k_+^2) \approx \frac{2(E - E_1)}{C_{\kappa_1 0}^2}, \quad (51)$$

$$\kappa_2 - k_- - \frac{r_0^{(2)}}{2}(\kappa_2^2 - k_-^2) \approx \frac{2(E - E_2)}{C_{\kappa_2 0}^2}. \quad (52)$$

Здесь введены асимптотические коэффициенты

$$C_{\kappa_i 0} = \sqrt{\frac{2\kappa_i}{1 - \kappa_i r_0^{(i)}}}$$

одноцентровых волновых функций согласно формуле (4). Определитель системы (38) с диагональными матричными элементами (51) и (52) дает трансцендентное уравнение для энергии E , которое можно записать в виде

$$2E = E_1 + E_2 \pm \sqrt{\Delta_{12}^2 + C_{\kappa_1 0}^2 C_{\kappa_2 0}^2 R^{-2} e^{-2\sqrt{-2E}R}}, \quad (53)$$

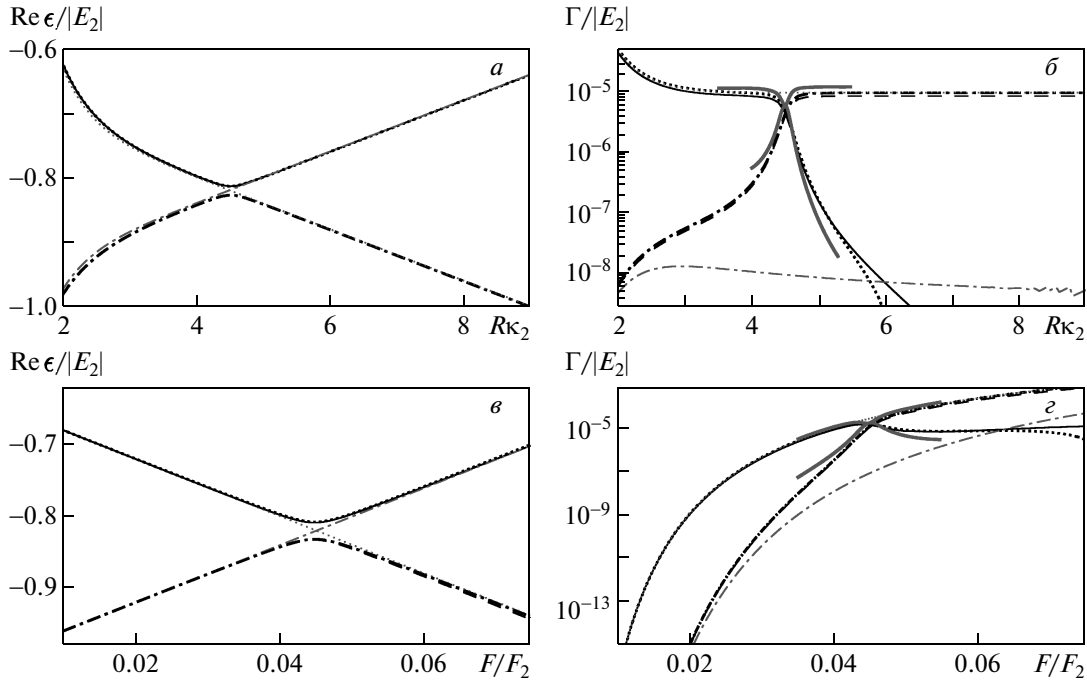


Рис. 5. Зависимости положения и ширины уровней двухцентральной ss -системы с $\kappa_1 = 0.8\kappa_2$, ориентированной вдоль поля \mathbf{F} ($\theta = 0$), от R ($a, б, F = 0.04\kappa_2^3$) и F ($в, г, R = 4\kappa_2^{-1}$). Сплошные и штриховые линии: точные результаты соответственно для ϵ_- и ϵ_+ ; пунктирные и штрихпунктирные линии: результаты расчета по формулам (40)–(42); серые пунктирные и штрихпунктирные линии: результаты для слабого поля согласно формулам (49) (для Γ^\pm) и (50) (для $\text{Re } \epsilon^\pm$); серые сплошные линии на $б$ и $г$: результаты расчета по формулам (58) и (58), (61). $E_2 = -\kappa_2^2/2, F_2 = \kappa_2^3$

где

$$\Delta_{12} = E_1 - E_2 = \frac{\kappa_2^2 - \kappa_1^2}{2} - \mathbf{F} \cdot \mathbf{R}.$$

Учитывая обменный член ($\sim e^{-2\sqrt{-2}ER}$) в (53) методом итераций на базе нулевого приближения

$$E_0^\pm = (E_1 + E_2 \pm |\Delta_{12}|)/2,$$

получаем

$$E^\pm = E_0^\pm \pm \Delta_\pm/2, \tag{54}$$

где

$$\Delta_\pm = C_{\kappa_1 0}^2 C_{\kappa_2 0}^2 R^{-2} \exp\left(-2\sqrt{-2E_0^\pm}R\right) \left\{ |\Delta_{12}| + \sqrt{\Delta_{12}^2 + C_{\kappa_1 0}^2 C_{\kappa_2 0}^2 R^{-2} \exp\left(-2\sqrt{-2E_0^\pm}R\right)} \right\}^{-1}. \tag{55}$$

Анализ соотношения (54) в случае $\mathbf{F} \cdot \mathbf{R} > 0$ показывает, что с ростом R или F термы E^\pm сближаются друг с другом до некоторого предельного расстояния, а затем расходятся.

Рассмотрим вначале случай, когда напряженность поля фиксирована, а R является свободным параметром. Значение $R = R_0$, при котором термы E^\pm сближаются на минимальное расстояние, следует из равенства $E_1 = E_2$ ($\Delta_{12} = 0$):

$$R_0 = \frac{\kappa_2^2 - \kappa_1^2}{2F \cos \theta}. \tag{56}$$

Из соотношения (56) видно, что R_0 имеет минимум при параллельной геометрии ($\theta = 0$), которой мы и ограничимся ниже. Минимальное расстояние Δ_{min} между термами при $R = R_0$ определяется обменным взаимодействием:

$$\Delta_{min} = E^+ - E^- = C_{\kappa_1 0} C_{\kappa_2 0} \frac{1}{R_0} \times \exp\left(-\sqrt{\frac{\kappa_1^2 + \kappa_2^2}{2}} R_0\right), \tag{57}$$

а коэффициенты f_1 и f_2 , определяющие вклад одноцентровых состояний в двухцентровую волновую функцию, в точке квазипересечения являются одинаковыми (по абсолютной величине) как для «+»-,

так и для «-»-терма (с энергиями соответственно E^+ и E^-). При этом для «+»-терма имеем $|f_1| > |f_2|$ при $R < R_0$ и $|f_1| < |f_2|$ при $R > R_0$, а для «-»-терма эти соотношения инвертируются: $|f_1| < |f_2|$ при $R < R_0$ и $|f_1| > |f_2|$ при $R > R_0$. Это означает, что при переходе через точку R_0 происходит резонансный переход электрона с одного центра на другой, который приводит к практически скачкообразному изменению зависимости ширины уровней (или вероятности распада) иона от R (см. рис. 5б). Покажем это на примере ширины Γ^+ «+»-терма, подставляя E^+ из (54) в (42) и используя разложения (51), (52) (при этом последним слагаемым ($\sim R$) в (42) можно пренебречь). В результате получаем следующее выражение для Γ^+ в области квазипересечения термов:

$$\Gamma^+ = [1 + f(R)]^{-1} \times \begin{cases} \Gamma_1 + \Gamma_2 f(R), & R \leq R_0, \\ \Gamma_2 + \Gamma_1 f(R), & R \geq R_0, \end{cases} \quad (58)$$

где функция $f(R)$ и ширины Γ_i одноцентровых состояний в поле \mathbf{F} имеют вид

$$f(R) = \frac{\Delta_+}{F|R - R_0| + \Delta_+}, \quad (59)$$

$$\Gamma_i = \frac{C_{\kappa_i 0}^2 F}{4\kappa_i^2} \exp\left(-\frac{2\kappa_i^3}{3F}\right). \quad (60)$$

Аналогичный результат для «-»-терма получается из выражения (58) заменами $\Delta_+ \rightarrow \Delta_-$ и $\Gamma_1 \rightleftharpoons \Gamma_2$.

Случай, когда R фиксировано, а свободным параметром является напряженность поля, рассматривается аналогично случаю фиксированного F . В частности, аналог формулы (58) для рассматриваемого случая получается заменой функции $f(R)$ в (58) на $f(F)$:

$$f(F) = \frac{\Delta_+}{R|F - F_0| + \Delta_+}, \quad (61)$$

где $F_0 = (\kappa_2^2 - \kappa_1^2)/2R$. Хорошую точность асимптотических формул типа (58) для $\Gamma^\pm(R)$ и $\Gamma^\pm(F)$ в области квазипересечения термов демонстрируют рис. 5б,г.

5. ЭЛЕКТРОННЫЕ ТЕРМЫ В ПОЛЕ s - И p -ЦЕНТРОВ

Модификация результатов для двух s -центров при изменении орбитальной симметрии одноцентровых состояний видна уже на простейшем примере гетерополярного иона типа AB^- , в котором центры A

и B поддерживают, соответственно, слабосвязанные s - и p -состояния ψ_0 и ψ_{1m} с энергиями $E_1^{(0)} = -\kappa_1^2/2$ и $E_2^{(0)} = -\kappa_2^2/2$ (например, ион OH^-). Хотя в этом случае базисный набор для построения двухцентровой функции (7) содержит четыре одноцентровых состояния, при выборе оси квантования вдоль оси квазимолекулы система уравнений (12) при $\mathbf{F} = 0$ содержит только два уравнения для коэффициентов $f_1^{(0)} \equiv f_{l_1=0, m_1=0}$ и $f_2^{(0)} \equiv f_{l_2=1, m_2=0}$ смеси состояний $\psi_{l_1=0, m_1=0}$ и $\psi_{l_2=1, m_2=0}$, соответствующей двум двухцентровым состояниям электрона с нулевой проекцией углового момента на межатомную ось и энергиями $E_0 = E_0^\pm$: $E_0^+ = -(k_0^+)^2/2$ и $E_0^- = -(k_0^-)^2/2$. Уравнения имеют вид

$$\begin{pmatrix} Z_0^{(1)}(k_0) & Q(k_0) \\ Q(k_0) & -Z_1^{(2)}(k_0) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} f_1^{(0)} \\ f_2^{(0)} \end{pmatrix} = 0, \quad (62)$$

где

$$k_0 = \sqrt{-2E_0}, \quad Q(k_0) = \frac{\sqrt{3}e^{-k_0 R}(1 + k_0 R)}{R^2},$$

явный вид $Z_0^{(1)}(k_0)$ дается формулой (39),

$$Z_1^{(2)}(k) = \kappa_2^3 - k^3 + \frac{r_1^{(2)}}{2}(\kappa_2^2 - k^2). \quad (63)$$

Поскольку электронная плотность в двухцентровых состояниях различна в области первого и второго центров, система с s - и p -центрами имеет постоянный дипольный момент $\mathbf{d}_{sp}^\pm \approx \mathbf{R}$, как и в случае системы с неэквивалентными s -центрами.

При наличии электрического поля ось квантования удобно выбрать вдоль вектора \mathbf{F} , так что система уравнений (12) записывается в виде

$$\begin{pmatrix} \hat{A}_{0,0;0,0}^{(1,1)} & A_{0,0;1,0}^{(1,2)} & A_{0,0;1,1}^{(1,2)} & A_{0,0;1,1}^{(1,2)} \\ A_{0,0;1,0}^{(1,2)} & \hat{A}_{1,0;1,0}^{(2,2)} & 0 & 0 \\ A_{0,0;1,1}^{(1,2)} & 0 & \hat{A}_{1,1;1,1}^{(2,2)} & 0 \\ A_{0,0;1,1}^{(1,2)} & 0 & 0 & \hat{A}_{1,1;1,1}^{(2,2)} \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} f_{0,0} \\ f_{1,0} \\ f_{1,1} \\ f_{1,-1} \end{pmatrix} = 0, \quad (64)$$

где

$$\hat{A}_{lm;lm}^{(j,j)} = A_{lm;lm}^{(j,j)} - B_l \left(\epsilon + (-1)^j \frac{\mathbf{F} \cdot \mathbf{R}}{2} \right),$$

а явный вид матричных элементов $A_{l_1 m_1; l_2 m_2}^{(i,j)}(\epsilon)$ приведен в Приложении, см. формулы (A.8)-(A.13).

Приравнивая нулю определитель системы (64), получаем трансцендентное уравнение для комплексных энергий ϵ :

$$\hat{A}_{1,1;1,1}^{(2,2)} [\hat{A}_{1,1;1,1}^{(2,2)} \hat{A}_{1,0;1,0}^{(2,2)} \hat{A}_{0,0;0,0}^{(1,1)} - \hat{A}_{1,1;1,1}^{(2,2)} (A_{0,0;1,0}^{(1,2)})^2 - 2 \hat{A}_{1,0;1,0}^{(2,2)} (A_{0,0;1,1}^{(1,2)})^2] = 0. \quad (65)$$

Как следует из (64), (65), в поле \mathbf{F} , составляющем угол θ с осью молекулы, образуется три квазистационарных двухцентровых (молекулярных) состояния. При этом одно из этих состояний возникает лишь при $\theta \neq 0$, поскольку, согласно (A.12), $A_{0,0;1,1}^{(1,2)} = 0$ при $\theta = 0$ и в соответствии с (64) и (65) двухцентровая система поддерживает только два молекулярных состояния, образованных из волновой функции s -центра и состояния p -центра с нулевой проекцией m углового момента на направление \mathbf{F} . Отклонение вектора \mathbf{F} от оси молекулы приводит к возникновению обменного взаимодействия (т. е. ненулевого интеграла перекрытия) между волновыми функциями s -центра и состояниями p -центра с проекциями $m = \pm 1$. В результате образуется третье двухцентровое состояние, представляющее собой суперпозицию волновой функции s -центра и симметричной комбинации локализованных на p -центре состояний с $m = +1$ и $m = -1$ (поскольку в случае антисимметричной комбинации слагаемые в матричных элементах, ответственные за обменное взаимодействие, взаимно компенсируются и молекулярное состояние не образуется).

При произвольной геометрии аналитические расчеты для комплексной энергии ϵ оказываются весьма громоздкими, поэтому мы ограничимся наиболее важным случаем параллельной геометрии ($\theta = 0, \pi$). Как уже говорилось, в этом случае волновые функции двух молекулярных состояний определяются суперпозицией волновых функций s - и p -центров с проекциями $m = 0$, так что система (64) сводится к двум уравнениям

$$\begin{pmatrix} \hat{A}_{0,0;0,0}^{(1,1)} & A_{0,0;1,0}^{(1,2)} \\ A_{0,0;1,0}^{(1,2)} & \hat{A}_{1,0;1,0}^{(2,2)} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} f_{0,0} \\ f_{1,0} \end{pmatrix} = 0, \quad (66)$$

а трансцендентное уравнение для комплексных энергий $\epsilon = \epsilon^\pm$, которые при $F = 0$ переходят в невозмущенные энергии E_0^+ и E_0^- , следующие из (62), имеет вид

$$\hat{A}_{0,0;0,0}^{(1,1)}(\epsilon, F) \hat{A}_{1,0;1,0}^{(2,2)}(\epsilon, F) - [A_{0,0;1,0}^{(1,2)}(\epsilon, F)]^2 = 0. \quad (67)$$

Анализ системы (66) методами теории возмущений по обменному взаимодействию может быть выполнен полностью аналогично случаю ss -центров, рассмотренному в разд. 3.2.

Ниже приведем результаты анализа уравнения (67) на основе подхода, использованного в разд. 4. Аналогичное уравнению (38) уравнение для энергий $E = E^\pm(\mathbf{F})$ sp -системы в «нулевом» приближении получается из (62) заменами $k_0 \rightarrow k = \sqrt{-2E(\mathbf{F})}$ в обменном члене $Q(k_0)$,

$$k_0 \rightarrow k_+ = \sqrt{-[2E(\mathbf{F}) + \mathbf{F} \cdot \mathbf{R}]}$$

в $Z_0^{(1)}(k_0)$ и

$$k_0 \rightarrow k_- = \sqrt{-[2E(\mathbf{F}) - \mathbf{F} \cdot \mathbf{R}]}$$

в $Z_1^{(2)}(k_0)$. Записывая теперь ϵ в (67) как $\epsilon^\pm = E^\pm(\mathbf{F}) + \Delta\epsilon^\pm$ и учитывая члены порядка F , возникающие при разложении типа (36), (37) для матричных элементов $A_{l_1 m_1; l_2 m_2}^{(i,j)}$ в (67), получаем комплексную поправку $\Delta\epsilon^\pm$ к $E^\pm(\mathbf{F})$:

$$\Delta\epsilon^\pm = -\mathbf{d}^\pm(\mathbf{F}) \cdot \mathbf{F} - i\Gamma^\pm/2, \quad (68)$$

где

$$\mathbf{d}^\pm(\mathbf{F}) = \frac{R}{Nk(1+kR)} \mathbf{R}, \quad (69)$$

$$\Gamma^\pm = \frac{F}{2N} \left(\frac{k_+^{-2}}{Z_0^{(1)}(k_+)} \exp\left(-\frac{2k_+^3}{3F}\right) - \frac{3}{Z_1^{(2)}(k_-)} \exp\left(-\frac{2k_-^3}{3F}\right) + \frac{2R^2}{k(1+kR)} \exp\left(\frac{kR - 2k^3}{3F}\right) \right), \quad (70)$$

$$N = \frac{C_0^{(1)}(k_+)}{Z_0^{(1)}(k_+)} + \frac{C_1^{(2)}(k_-)}{Z_1^{(2)}(k_-)} - \frac{2R^2}{1+kR}, \quad (71)$$

$$C_1^{(2)}(k_-) = 3k_- + r_1^{(2)},$$

$Z_0^{(1)}(k_+)$, $C_0^{(1)}(k_+)$, $Z_1^{(2)}(k_-)$ определены в формулах (39), (44), (63). Как видно из формулы (68), в отличие от разложения (40) для s -центров, главный член в разложении $\Delta\epsilon^\pm$ оказывается линейным по F , так что вещественная поправка порядка F^2 к энергиям $E^\pm(\mathbf{F})$ является малой. Отметим, что учет этой поправки, а также членов порядка F^2 в разложении $E^\pm(\mathbf{F})$ по F позволяет получить аналитическое выражение для поляризуемости $\beta_{sp}^\pm(R, \theta = 0)$ sp -системы, которое является достаточно громоздким и не приводится в настоящей работе.

Постоянный дипольный момент \mathbf{d}_{sp}^\pm sp -системы, описывающий линейный эффект Штарка невозмущенных термов с энергиями E_0^\pm : $\Delta E_0^\pm = -\mathbf{d}_{sp}^\pm \cdot \mathbf{F}$,

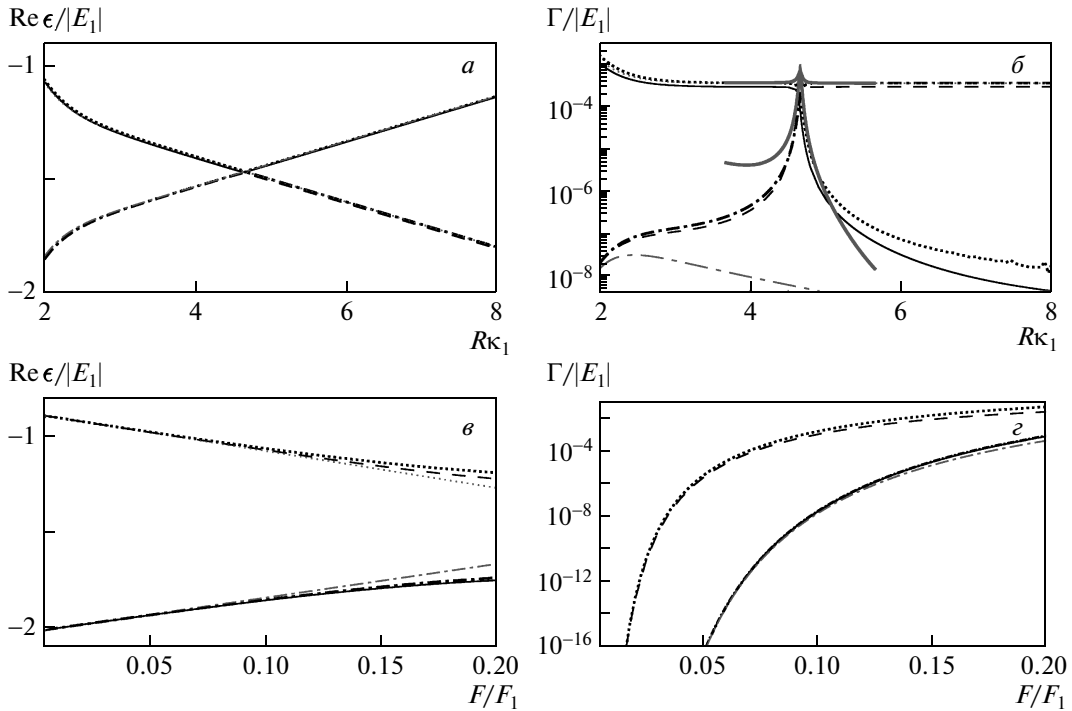


Рис. 6. Зависимости положения и ширины уровней двухцентрковой *sp*-системы с $\kappa_2 = 1.4\kappa_1$, ориентированной вдоль поля \mathbf{F} , от R (*a, б*, $F = 0.05\kappa_1^3$) и F (*в, г*, $R = 2\kappa_1^{-1}$). Сплошные и штриховые линии: точные результаты соответственно для ϵ_- и ϵ_+ ; пунктирные и штрихпунктирные линии: результаты расчета по формулам (68)–(70); серые пунктирные и штрихпунктирные линии: результаты для слабого поля согласно формулам $\text{Re } \epsilon_{\pm} = E_0^{\pm} - \mathbf{d}_{sp}^{\pm} \cdot \mathbf{F}$ и (73) (для Γ^{\pm}); серые сплошные линии на *б*: результаты расчета по формуле (58) с учетом (74) и (75). $E_1 = -\kappa_1^2/2$, $F_1 = \kappa_1^3$

дается суммой $\mathbf{d}^{\pm}(\mathbf{F} = 0)$ и дипольного момента \mathbf{d}_0^{\pm} , определяющего главный член разложения $E^{\pm}(\mathbf{F})$ в ряд по F :

$$E^{\pm}(\mathbf{F}) = E_0^{\pm} - \mathbf{d}_0^{\pm} \cdot \mathbf{F}.$$

Результат для \mathbf{d}_{sp}^{\pm} имеет вид

$$\begin{aligned} \mathbf{d}_{sp}^{\pm} &= \mathbf{d}^{\pm}(\mathbf{F} = 0) + \mathbf{d}_0^{\pm}, \\ \mathbf{d}^{\pm}(0) &= \frac{R}{N(k_0)k_0(1 + k_0R)} \mathbf{R}, \\ \mathbf{d}_0^{\pm} &= \frac{1}{2N(k_0)} \left[\frac{\mathcal{C}_0^{(1)}(k_0)}{\mathcal{Z}_0^{(1)}(k_0)} - \frac{\mathcal{C}_1^{(2)}(k_0)}{\mathcal{Z}_1^{(2)}(k_0)} \right] \mathbf{R}, \end{aligned} \tag{72}$$

где $N(k_0) \equiv N(k_0^{\pm})$ следует из выражения для N (71) при замене k , k_+ и k_- на $k_0^{\pm} = \sqrt{-2E_0^{\pm}}$. Приведем также выражение для ширины Γ^{\pm} (70) в пределе слабого поля ($F \rightarrow 0$):

$$\begin{aligned} \Gamma_0^{\pm} &= \frac{F}{2N(k_0)} \exp\left(-\frac{2k_0^3}{3F} - 2d_{sp}^{\pm}k_0 \cos \theta\right) \times \\ &\times \left(\frac{k_0^{-2} \exp(k_0R \cos \theta)}{\mathcal{Z}_0^{(1)}(k_0)} - \right. \\ &\left. - \frac{3 \exp(-k_0R \cos \theta)}{\mathcal{Z}_1^{(2)}(k_0)} + \frac{2R^2 \exp(k_0R)}{(1 + k_0R)k_0} \right). \end{aligned} \tag{73}$$

Высокая точность формул (68)–(70) как для сдвига, так и для ширины термов *sp*-системы в электрическом поле видна из сравнения с результатами численного анализа системы (66) для случая $\kappa_2 = 1.4\kappa_1$, $\kappa_1 = 0.236$, $r_0^{(1)} = 2.64$, $r_1^{(2)} = -1.49$ (как в ионе OH^-), см. рис. 6. Из рис. 6 видно, что, как и для неэквивалентных *s*-центров, квазипересечение термов при изменении R и обусловленные им особенности ширины Γ^{\pm} имеют место и для квази-молекулы с *s*- и *p*-центрами, в то время как при изменении F квазипересечение не достигается при рассматриваемых параметрах κ_1 и κ_2 . При этом все результаты разд. 4 для области квазипересече-

ния термов в ss -системе остаются справедливыми и для sp -системы с точностью до переобозначений. В частности, аналог формул (55) и (58) для случая sp -центров получается из формул (55), (58) следующей заменой коэффициентов, описывающих обменное взаимодействие:

$$\frac{C_{\kappa_1 0} C_{\kappa_2 0} \exp(-k_0^\pm R)}{R} \rightarrow \sqrt{3} C_{\kappa_1 0} C_{\kappa_2 1} \frac{\exp(-k_0^\pm R)(1 + k_0^\pm R)}{\kappa_2 R^2}. \quad (74)$$

Кроме того, вероятность Γ_2 распада одноцентрового s -состояния в выражении (58) для ширины Γ^+ и аналогичном выражении для Γ^- нужно заменить на вероятность $\Gamma_2^{(p)}$ распада слабосвязанного p -состояния с проекцией углового момента $m = 0$ в поле \mathbf{F} [40]:

$$\Gamma_2 \rightarrow \Gamma_2^{(p)} = 3 \frac{C_{\kappa_2 1}^2 F}{4\kappa_2^2} \exp\left(-\frac{2\kappa_2^3}{3F}\right). \quad (75)$$

Как видно на рис. 6б, ширины Γ^\pm sp -системы в области квазипересечения термов, полученные указанным способом, хорошо согласуются как с точными результатами, так и с полученными по формуле (70).

6. ВЫВОДЫ И ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе рассмотрена простейшая точно решаемая модель взаимодействия молекулярной системы с постоянным электрическим полем \mathbf{F} , обобщающая приближение эффективного радиуса для описания взаимодействия слабосвязанного электрона с полем \mathbf{F} [32] на случай нескольких атомных центров. Как и в методе эффективного радиуса для одноцентровой задачи, короткодействующие потенциалы центров учитываются граничными условиями (6) для волновой функции многоцентровой задачи вблизи каждого из N центров, зависящими от пространственной симметрии связанного состояния, поддерживаемого полем i -го центра. Для системы с s -центрами в приближении длины рассеяния для фаз рассеяния трансцендентное уравнение (13) для молекулярных термов ϵ в рассматриваемой модели эквивалентно уравнению для полюсов точной функции Грина электрона в поле \mathbf{F} и поле N трехмерных δ -потенциалов [26]. Поскольку уравнение для ϵ содержит лишь функцию Грина $G_\epsilon(\mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j)$ свободного электрона в поле \mathbf{F} и ее пространственные производные, наличие удобного аналитического представления для $G_\epsilon(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ [26] позволяет получить как точные численные результаты для комплексных

энергий $\epsilon = \epsilon(F, R, \theta)$ двухцентровой системы, рассматриваемой в настоящей работе, так и аналитические аппроксимации для ряда предельных случаев. Несмотря на простоту использованной модели, результаты аналитического анализа позволяют дать наглядную качественную интерпретацию ряда особенностей вероятностей ионизации гомо- и гетероядерных молекул сильным низкочастотным лазерным полем, установленных путем прямых численных расчетов.

Для двух идентичных s -центров, кроме случая предела слабого поля ($F \rightarrow 0$), в котором наши результаты согласуются с результатами [26], аналитические выражения для $\epsilon(F, R, \theta)$ получены также в рамках теории возмущений по обменному взаимодействию без использования малости F . Эти результаты позволяют аналитически исследовать ширину и сдвиг уровня как в режиме туннелирования (при $\mathbf{F} \cdot \mathbf{R} + \epsilon_0 < 0$, где ϵ_0 — характерная энергия рассматриваемого молекулярного терма при $\mathbf{F} = 0$), так и в надбарьерном режиме распада (когда $\mathbf{F} \cdot \mathbf{R} + \epsilon_0 > 0$). Сравнение этих результатов с результатами точных расчетов ϵ показывает хорошее согласие уже начиная с межатомных расстояний $R \gtrsim R_{cr} \approx 3\sqrt{2|\epsilon_0|}$, при которых разложения для сдвига и ширины уровней в слабом поле становятся неприменимыми. При $R \gtrsim R_{cr}$ положение уровней в сильном поле несущественно меняется при учете обменного взаимодействия и хорошо аппроксимируется формулой нулевого приближения: $\text{Re } \epsilon_\pm(\mathbf{F}) \approx \epsilon_0 \mp \mathbf{F} \cdot \mathbf{R}/2$. Этот результат подтверждает линейную зависимость вещественной части энергии молекулярного терма от R , полученную в численных расчетах для одно- [18], двух- [14] и трехмерных [12, 17] задач. Напротив, для ширины уровней модификация обменного взаимодействия сильным электрическим полем является принципиально важной. В частности, для молекулы, ориентированной вдоль поля \mathbf{F} , возникает осцилляционная зависимость вероятности ионизации в надбарьерном режиме от R . Поскольку в сильном поле электрон локализуется в области одного из атомных центров, возникновение таких осцилляций обусловлено интерференцией двух волн, одна из которых определяется прямым процессом туннелирования электрона в направлении $-\mathbf{F}$, а другая — туннелированием с перерассеянием на соседнем атомном центре и последующим отражением от барьера, образованного электрическим полем. Этот результат подтверждает результаты анализа в работе [14] для двумерной модели и качественно согласуется с результатами численных расчетов для молекулярных систем с двумя кулоновскими центрами

ми [11, 12, 16, 17]. Результаты разд. 3.2 дают также качественное объяснение зависимости вероятности ионизации иона H_2^+ от его ориентации относительно вектора \mathbf{F} в режимах слабого и сильного полей. Как показывают численные расчеты [16], в туннельном режиме вероятность ионизации H_2^+ из возбужденного состояния больше, чем из основного, а максимумы (минимумы) вероятности ионизации наблюдаются при ориентации молекулы по (перпендикулярно) полю. Наоборот, в надбарьерном режиме вероятность ионизации из возбужденного состояния может быть меньше, чем из основного, а ориентационная зависимость инвертируется, т. е. максимум вероятности ионизации наблюдается при $\mathbf{F} \cdot \mathbf{R} = 0$. Аналогичный результат следует и из аналитического анализа в рамках рассматриваемой нами модели (см. рис. 4).

Для системы с неэквивалентными атомными центрами показано, что положение и ширина термов в поле \mathbf{F} существенно определяются эффектами постоянного дипольного момента, и получены явные выражения (47) и (72) для дипольных моментов \mathbf{d}_{ss}^\pm и \mathbf{d}_{sp}^\pm систем с ss - и sp -центрами. В частности, положение термов вплоть до достаточно сильных полей определяется в основном линейным эффектом Штарка. В сильном поле наличие постоянного дипольного момента приводит к квазипересечению термов, которое существенно меняет полевые ширины термов: гладкая зависимость ширины от R или F может скачкообразно меняться в узких интервалах R или F , определяемых величиной обменного взаимодействия (см. рис. 5, 6). Такое изменение связано с изменением пространственной локализации электрона в системе двух центров в области квазипересечения термов. Эти результаты позволяют дать ясную физическую интерпретацию результатов численных расчетов [42] зависимости вероятности ионизации несимметричных молекул от межъядерного расстояния. В работе [42] было показано численно, что вероятность ионизации молекулы низкочастотным лазерным полем как функция R имеет резкий пик, максимум которого соответствует области R , в которой происходит квазипересечение молекулярных термов. Очевидно, что в этой области медленно меняющееся лазерное поле вызывает неадиабатический переход (типа Ландау–Зинера [27]) между основным и возбужденным молекулярными термами. Таким образом, до точки квазипересечения термов молекула находится в основном состоянии и вероятность ее ионизации растет с увеличением R , а в окрестности точки квазипересечения происходит неадиабатический переход в возбужденное состоя-

ние и дальнейшее увеличение R приводит к уменьшению вероятности ионизации, формируя тем самым пик в зависимости вероятности от R .

В заключение укажем, что рассмотренная модель допускает непосредственное обобщение и на случай монохроматического возмущения $V(\mathbf{r}, t)$ с частотой ω . Как и в теории эффективного радиуса для одноцентральной задачи [35, 36], усложнение связано с тем, что в этом случае коэффициенты $f_{l_i m_i}$ в граничном условии (6) являются периодическими функциями времени, а однородная система линейных алгебраических уравнений (12) заменяется однородной системой одномерных интегродифференциальных уравнений для $f_{l_i m_i}(\omega t)$ и комплексной квазиэнергии $\epsilon(\mathbf{R}, \mathbf{F}, \omega)$. Приложения этой модели к молекулярным фотопроцессам в сильном световом поле требуют отдельного рассмотрения.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 10-02-00235) и Национального научного фонда США (проект RNY05-51164).

ПРИЛОЖЕНИЕ

Аналитические выражения для матричных элементов $A_{l_i m_i; l_j m_j}^{(i,j)}(\epsilon)$

Ниже приводятся матричные элементы $A_{l_i m_i; l_j m_j}^{(i,j)}$ для двухцентральной системы с ss -центрами ($l_1 = 0, l_2 = 0$) и sp -центрами ($l_1 = 0, l_2 = 1$) в постоянном электрическом поле.

Функция Грина электрона в постоянном электрическом поле имеет вид [26]

$$G_\epsilon(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{\text{Ai}(Z_+) \text{Ci}'(Z_-) - \text{Ai}'(Z_+) \text{Ci}(Z_-)}{2|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \quad (\text{A.1})$$

где

$$Z_\pm = -\frac{1}{(2F)^{2/3}} [2\epsilon - F(z + z' \pm |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)], \quad (\text{A.2})$$

$\text{Ci}(x) = \text{Bi}(x) + i\text{Ai}(x)$, $\text{Ai}(x)$ и $\text{Bi}(x)$ — регулярная и иррегулярная функции Эйри [43]. Приведем аналитические выражения для матричных элементов $A_{l_i m_i; l_j m_j}^{(i,j)}$, полученные из формулы (A.1) и определений (10), (11). Для ss -центров ($l_1 = 0, l_2 = 0$) они имеют вид

$$A_{0,0;0,0}^{(1,1)} = J(\xi_+), \quad A_{0,0;0,0}^{(2,2)} = J(\xi_-), \quad (\text{A.3})$$

$$A_{0,0;0,0}^{(1,2)} = A_{0,0;0,0}^{(2,1)} = \mathcal{G}_\epsilon(R), \quad (\text{A.4})$$

где введены обозначения

$$\xi_{\pm} \equiv \xi_{\pm}(\theta) = -\frac{2\epsilon \pm \mathbf{F} \cdot \mathbf{R}}{(2F)^{2/3}}, \quad (\text{A.5})$$

$$J(\xi) = \pi(2F)^{1/3} [\text{Ai}'(\xi)\text{Ci}'(\xi) - \xi\text{Ai}(\xi)\text{Ci}(\xi)], \quad (\text{A.6})$$

$$\begin{aligned} \mathcal{G}_{\epsilon}(R) &\equiv G_{\epsilon} \left(\frac{\mathbf{R}}{2}, -\frac{\mathbf{R}}{2} \right) = \\ &= \frac{\pi}{R} \left[\text{Ai}(\xi_{-}(0)) \text{Ci}'(\xi_{+}(0)) - \right. \\ &\quad \left. - \text{Ai}'(\xi_{-}(0)) \text{Ci}(\xi_{+}(0)) \right], \quad (\text{A.7}) \end{aligned}$$

для sp -центров ($l_1 = 0, l_2 = 1$) —

$$A_{0,0;0,0}^{(1,1)} = J(\xi_{+}), \quad (\text{A.8})$$

$$A_{1,0;1,0}^{(2,2)} = (2F)^{2/3} [J''(\xi_{-}) - \xi_{-}J(\xi_{-})], \quad (\text{A.9})$$

$$A_{1,\pm 1;1,\pm 1}^{(2,2)} = (2F)^{2/3} [J''(\xi_{-})/4 - \xi_{-}J(\xi_{-})], \quad (\text{A.10})$$

$$A_{1,m_i;1,m_j}^{(2,2)} = 0, \quad i \neq j, \quad (\text{A.11})$$

$$A_{0,0;1,\pm 1}^{(1,2)} = \sqrt{\frac{3}{2}} \sin \theta \frac{\partial \mathcal{G}_{\epsilon}(R)}{\partial R}, \quad (\text{A.12})$$

$$A_{0,0;1,0}^{(1,2)} = -\sqrt{3} \left[\cos \theta \frac{\partial \mathcal{G}_{\epsilon}(R)}{\partial R} + \frac{F}{2} \frac{\partial \mathcal{G}_{\epsilon}(R)}{\partial \epsilon} \right], \quad (\text{A.13})$$

где

$$J''(x) = -\pi(2F)^{1/3} [\text{Ai}'(x)\text{Ci}(x) + \text{Ai}(x)\text{Ci}'(x)].$$

ЛИТЕРАТУРА

1. P. Agostini and L. F. DiMauro, Rep. Progr. Phys. **67**, 813 (2004); F. Krausz and M. Ivanov, Rev. Mod. Phys. **81**, 163 (2009).
2. L. F. DiMauro and P. Agostini, Adv. Atom. Mol. Opt. Phys. **35**, 79 (1995); W. Becker, F. Grabson, R. Kopold, D. B. Milošević et al., Adv. Atom. Mol. Opt. Phys. **48**, 35 (2002).
3. М. Ю. Кучиев, Письма в ЖЭТФ **45**, 319 (1987); K. J. Schafer, B. Yang, L. F. DiMauro, and K. C. Kulander, Phys. Rev. Lett. **70**, 1599 (1993); P. B. Corkum, Phys. Rev. Lett. **71**, 1994 (1993).
4. А. М. Переломов, В. С. Попов, М. В. Терентьев, ЖЭТФ **50**, 1393 (1966).
5. М. В. Аммосов, Н. Б. Делоне, В. П. Крайнов, ЖЭТФ **91**, 2008 (1986).
6. M. Pont, R. Shakeshaft, and R. M. Potvliege, Phys. Rev. A **42**, 6969 (1990); M. Pont, R. M. Potvliege, R. Shakeshaft, and Z.-J. Teng, Phys. Rev. A **45**, 8235 (1992).
7. В. С. Попов, УФН **174**, 921 (2004).
8. X. M. Tong, Z. X. Zhao, and C. D. Lin, Phys. Rev. A **66**, 033402 (2002); S.-F. Zhao, C. Jin, A.-T. Le, T. F. Jiang, and C. D. Lin, Phys. Rev. A **81**, 033423 (2010).
9. T. Zuo and A. D. Bandrauk, Phys. Rev. A **52**, R2511 (1995).
10. Z. Mulyukov, M. Pont, and R. Shakeshaft, Phys. Rev. A **54**, 4299 (1996).
11. M. Plummer and J. F. McCann, J. Phys. B **29**, 4625 (1996).
12. Z. Mulyukov and R. Shakeshaft, Phys. Rev. A **65**, 053404 (2001).
13. J. R. Hiskes, Phys. Rev. **122**, 1207 (1961).
14. M. V. Ivanov and R. Schinke, Phys. Rev. B **69**, 165308 (2004).
15. R. S. Mulliken, J. Chem. Phys. **7**, 20 (1939).
16. M. Plummer and J. F. McCann, J. Phys. B **30**, L401 (1997).
17. A. Saenz, Phys. Rev. A **61**, 051402 (2000); J. Phys. B **33**, 3519 (2000); Phys. Rev. A **66**, 063407 (2002); Phys. Scripta T **110**, 126 (2004).
18. R. Barnett and G. N. Gibson, Phys. Rev. A **59**, 4843 (1999).
19. Е. А. Волкова, А. М. Попов, О. В. Тихонова, ЖЭТФ **124**, 781 (2003).
20. H. J. Korsch and S. Mossmann, J. Phys. A **36**, 2139 (2003).
21. G. V. Dunne and C. S. Gauthier, Phys. Rev. A **69**, 053409 (2004).
22. G. Álvarez and B. Sundaram, J. Phys. A **37**, 9735 (2005).
23. J.-W. Jung, K. Na, and L. E. Reichl, Phys. Rev. A **80**, 012518 (2009).
24. Ю. Н. Демков, В. Н. Островский, *Метод потенциалов нулевого радиуса в атомной физике*, Изд-во ЛГУ, Ленинград (1975).

25. Б. М. Смирнов, О. Б. Фирсов, ЖЭТФ **47**, 232 (1964).
26. Ф. И. Далидчик, В. З. Слоним, ЖЭТФ **70**, 47 (1976).
27. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Квантовая механика*, Физматлит, Москва (2001).
28. H. Stapelfeldt and T. Seideman, Rev. Mod. Phys. **75**, 543 (2003).
29. T. Seideman and E. Hamilton, Adv. Atom. Mol. Opt. Phys. **52**, 289 (2005).
30. S. De, I. Znakovskaya, D. Ray, F. Anis et al., Phys. Rev. Lett. **103**, 153002 (2009); K. Oda, M. Hita, S. Minemoto, and H. Sakai, *ibid* **104**, 213901 (2010).
31. Ю. Н. Демков, Г. Ф. Друкарев, ЖЭТФ **81**, 1218 (1981).
32. С. П. Андреев, Б. М. Карнаков, В. Д. Мур, В. А. Полунин, ЖЭТФ **86**, 866 (1984).
33. А. И. Базь, Я. Б. Зельдович, А. М. Переломов, *Рассеяние, реакции и распады в нерелятивистской квантовой механике*, Наука, Москва (2001).
34. С. П. Андреев, Б. М. Карнаков, В. Д. Мур, ТМФ **64**, 287 (1985).
35. M. V. Frolov, N. L. Manakov, E. A. Pronin, and A. F. Starace, Phys. Rev. Lett. **91**, 053003 (2003).
36. M. V. Frolov, N. L. Manakov, and A. F. Starace, Phys. Rev. A **78**, 063418 (2008).
37. N. L. Manakov, A. V. Meremianin, and A. F. Starace, J. Phys. B **35**, 77 (2002).
38. Ю. Н. Демков, Г. Ф. Друкарев, ЖЭТФ **47**, 918 (1964).
39. N. L. Manakov, M. V. Frolov, A. F. Starace, and I. I. Fabrikant, J. Phys. B **33**, R141 (2000).
40. Б. М. Смирнов, М. И. Чибисов, ЖЭТФ **49**, 841 (1965).
41. Ф. И. Далидчик, В. З. Слоним, Теор. эксп. хим. **12**, 147 (1976).
42. G. Lagmago Kamta and A. D. Bandrauk, Phys. Rev. Lett. **94**, 203003 (2005).
43. *Справочник по специальным функциям*, под ред. М. Абрамовица и И. Стиган, Наука, Москва (1979).