

ПОЛЯРИЗУЕМОСТЬ ОТРИЦАТЕЛЬНОГО МОЛЕКУЛЯРНОГО ИОНА С s - И p - ЦЕНТРАМИ

С. В. Борзунов, Н. Л. Манаков, М. В. Фролов

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 02.10.2010 г.

Аннотация. В приближении эффективного радиуса для описания взаимодействия электрона с двумя короткодействующими притягивающими центрами, поддерживающими слабосвязанные состояния s - и p -симметрии, получена простая аналитическая оценка для электронной поляризуемости основного и возбужденного состояний отрицательного иона несимметричной двухатомной молекулы, например, OH^- . Полученные результаты позволяют выяснить качественную зависимость продольной и перпендикулярной (по отношению к направлению молекулярной оси) компонент тензора поляризуемости от межатомного расстояния R . Установлены критические значения напряженности постоянного электрического поля F , вплоть до которых эффекты гиперполяризуемости незначительны.

Ключевые слова: Отрицательный молекулярный ион, теория эффективного радиуса, постоянное электрическое поле, дипольный момент, поляризуемость, линейный и квадратичный эффект Штарка.

Abstract. Effective range theory is used to describe an interaction of an electron with two short-range potential wells, which support the weakly-bound states of s and p spatial symmetry. In the framework of this theory, we obtain analytical expression for the polarizability of a nonsymmetric negative molecular ion (for instance, OH^-) for both ground and excited states. The dependence of parallel and perpendicular (with respect to the molecular axis) components of the polarizability tensor on the distance between two centers is analyzed in the details.

Key words: Negative molecular ion, effective range theory, static electric field, dipole moment, polarizability, linear and quadratic Stark-effect.

ВВЕДЕНИЕ

Взаимодействие молекул с постоянным электрическим полем \mathbf{F} в последние годы представляет значительный интерес в силу его тесной связи с явлениями в сильных низкочастотных лазерных полях, для которых во многих случаях частотная зависимость молекулярных параметров является слабой и не играет определяющую роль. Так, в работе [1] показано, что целый ряд результатов по распаду молекулярной системы (в частности, иона H_2^+) в сильном низкочастотном лазерном поле, полученных путем прямого численного решения нестационарного уравнения Шредингера, находит качественное объяснение в рамках простой аналитической модели, описывающей распад связанных состояний электрона в поле двух короткодействующих атомных центров под действием сильного постоянного электрического поля \mathbf{F} . При этом в [1] было установлено, что ионизация молекулы происходит по тун-

нельному механизму и не может рассматриваться в рамках теории возмущений по полю, в то время как сдвиг и расщепление молекулярных термов в широком интервале F хорошо описываются разложениями по степеням F , то есть на языке поляризуемостей. Кроме сдвига и расщепления уровней, в настоящее время знание молекулярных поляризуемостей необходимо для расчета степени выстраивания молекулярного ансамбля достаточно слабым лазерным излучением (laser alignment). В последние годы был развит ряд эффективных методов такого выстраивания гомо- и гетероядерных молекул, описанных, в частности, в обзорах [2, 3] и используемых в большинстве современных экспериментов по наблюдению угловых распределений при ионизации молекул сильным фемтосекундным лазерным излучением. Недавно были выполнены первые эксперименты [4] по лазерной ориентации несимметричных молекул. В этом случае ориентация возникает при использовании двухчастотного лазерного излучения, а степень ориентации

зависит не только от поляризуемости, но и от гиперполяризуемости несимметричной молекулы.

Впервые модельные аналитические выражения для поляризуемости многоцентровой системы были получены в работе [5] для модели электрона в поле нескольких пространственно-разнесенных потенциалов нулевого радиуса (δ -потенциалов). В работе [6] (см. также [7]) предложен метод для обобщения этих результатов на случай, когда потенциалы нулевого радиуса заменяются короткодействующими потенциалами более общего вида, поддерживающими слабосвязанные одноцентровые состояния электрона с ненулевым орбитальным моментом. Технически более простым является подход, развитый в работе [1] и основанный на обобщении известного приближения эффективного радиуса (ЭР) для одноцентровых задач [8, 9] на случай электрона в поле нескольких центров и сильном электрическом поле \mathbf{F} . Для двухцентровой системы с идентичными s -центрами (поддерживающими связанные s -состояния с одинаковой энергией связи) результаты для поляризуемости в работах [7] и [1] совпадают, однако полученное в [6] выражение для поляризуемости связанных состояний электрона в поле двух s -центров, поддерживающих одноцентровые состояния с различными энергиями связи, является весьма громоздким и не согласуется с полученным более простым способом в работе [1]). Усложнение расчетов поляризуемости для системы с неэквивалентными центрами связано с тем, что в этом случае молекулярная система имеет ненулевой постоянный дипольный момент в отсутствие электрического поля. Основываясь на общем подходе, развитом в [1], в настоящей работе решается ранее не рассматривавшаяся задача о поляризуемости основного и возбужденного состояний электрона в двухцентровой $s-p$ системе, образованной двумя закрепленными на расстоянии R притягивающими центрами, поддерживающими слабосвязанные одноцентровые s и p состояния. Эти результаты могут быть использованы для качественного анализа электронной поляризуемости отрицательных ионов двухатомных молекул, образованных атомами с различной (s и p) орбитальной симметрией основных состояний, например, иона OH^- .

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

ОБЩИЕ СООТНОШЕНИЯ ТЕОРИИ ЭФФЕКТИВНОГО РАДИУСА ДЛЯ РАСЧЕТА ПОЛЯРИЗУЕМОСТИ $s-p$ СИСТЕМЫ

Мы рассматриваем электрон в поле двух короткодействующих притягивающих центров A и B (модель отрицательного иона AB^-), расположенных на фиксированном расстоянии $R = |\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2|$ в точках $\mathbf{r} = \mathbf{R}_1 = \mathbf{R}/2$ и $\mathbf{R}_2 = -\mathbf{R}/2$ и поддерживающих, соответственно, слабосвязанные s и p -состояния ψ_0 и ψ_{1m} . В теории ЭР каждый из центров описывается двумя параметрами: длиной рассеяния (a_0 и a_1) и эффективным радиусом (r_0 и r_1). Эти параметры могут быть выражены также через энергии $E_0^{(0)} = -\kappa_0^2/2$ и $E_1^{(0)} = -\kappa_1^2/2$ связанных состояний ψ_0 и ψ_{1m} и коэффициенты $C_{\kappa l}$ в асимптотике $\psi_{\kappa lm}(\mathbf{r}) \approx C_{\kappa l} r^{-1} \exp(-\kappa r) Y_{lm}(\mathbf{r})$ волновой функции связанного состояния на больших расстояниях [10] ($C_{\kappa_0 0} \equiv C_0, C_{\kappa_1 1} \equiv C_1$):

$$\begin{aligned} a_0^{-1} &= \kappa_0(1 - \kappa_0 r_0/2), \\ 2C_0^{-2} &= \kappa_0^{-1} - r_0, \\ a_1^{-1} &= -\kappa_1^2(\kappa_1 + r_1/2), \\ 2\kappa_1^2 C_1^{-2} &= -(3\kappa_1 + r_1). \end{aligned} \quad (1)$$

Как показано в [1], электрон в двухцентровой $s-p$ системе имеет два связанных состояния $\psi_{\pm}^{(0)}(\mathbf{r})$, являющихся суперпозицией состояний ψ_0 и $\psi_{1m=0}$:

$$\psi_{\pm}^{(0)}(\mathbf{r}) = f_0^{\pm} \psi_0(\mathbf{r} + \mathbf{R}/2) + f_1^{\pm} \psi_{1m=0}(\mathbf{r} - \mathbf{R}/2). \quad (2)$$

В этих состояниях электрон имеет нулевую проекцию орбитального момента на межатомную ось, а их энергии $E_{\pm}^{(0)}$ определяются корнями трансцендентного уравнения, следующего из системы уравнений на коэффициенты $f_{0,1}^{\pm}$:

$$\mathcal{Z}_0(k_{\pm}^{(0)})\mathcal{Z}_1(k_{\pm}^{(0)}) + Q^2(k_{\pm}^{(0)}) = 0, \quad (3)$$

где $k_{\pm}^{(0)} = \sqrt{-2E_{\pm}^{(0)}}$, $Q(k) = \sqrt{3}e^{-kR}(1+kR)/R^2$,

$$\mathcal{Z}_0(k) = (\kappa_0 - k)\left[1 - \frac{r_0}{2}(\kappa_0 + k)\right], \quad (4)$$

$$\mathcal{Z}_1(k) = \kappa_1^3 - k^3 + \frac{r_1}{2}(\kappa_1^2 - k^2).$$

Укажем, что уравнение (3) аналогично известному уравнению Смирнова-Фирсова [11] для расщепления энергетических уровней электрона в поле двух δ -потенциалов, обусловленного обменным взаимодействием (которое в нашей задаче описывается матричным элемен-

том $Q(k)$). Как видно из (3), с увеличением R энергии $E_-^{(0)}(R)$ и $E_+^{(0)}(R)$ основного и возбужденного термов переходят, соответственно, в $E_0^{(0)}$ и $E_1^{(0)}$ (полагается, что $E_0^{(0)} < E_1^{(0)}$).

Вычисление среднего значения оператора r с волновыми функциями $\Psi_{\pm}^{(0)}(\mathbf{r})$ показывает, что $s-p$ система в состояниях $\Psi_{\pm}^{(0)}(\mathbf{r})$ имеет постоянный дипольный момент \mathbf{d}_{\pm} , направленный вдоль межатомной оси:

$$\mathbf{d}_{\pm} = \frac{\mathbf{R}}{2N(k)} \left[C_0(k) - C_1(k) + \frac{2R}{k(1+kR)} \right], \quad (5)$$

где $k = k_{\pm}^{(0)}$, $k_{\pm}^{(0)} = \sqrt{-2E_{\pm}^{(0)}}$, $C_0(k) = (k^{-1} - r_0) / Z_0(k)$, $C_1(k) = (3k + r_1) / Z_1(k)$,

$$N(k) = C_0(k) + C_1(k) - \frac{2R^2}{1+kR}. \quad (6)$$

Отметим, что одноцентровые параметры $Z_l^{-1}(k)$ связаны с амплитудой $f_l(p)$ упругого рассеяния электрона с импульсом p на нулевой угол в теории ЭР:

$$Z_l^{-1}(k) = (-1)^{l+1} \frac{f_l(p)}{(2l+1)p^{2l}} \Big|_{p^2=-k^2}, \quad (7)$$

а числители в выражениях для $C_l(k)$ при $k = \kappa_l$ связаны с квадратами асимптотических коэффициентов C_l согласно (1).

Для расчета поляризуемостей α_{\pm} состояний $\Psi_{\pm}^{(0)}(\mathbf{r})$, определяющих, в частности, квадратичную по F поправку к энергиям $E_{\pm}^{(0)}(R)$ в электрическом поле \mathbf{F} , образующем в общем случае угол θ с вектором \mathbf{R} , мы исходим из точных соотношений для комплексной (вследствие возможности распада системы в поле) энергии двухцентрковой системы в поле \mathbf{F} (см. [1]). Как известно [8, 9], в приближении ЭР одноцентровые волновые функции электрона в области вне радиуса действия короткодействующего потенциала центров при наличии поля выражаются через функцию Грина $G_{\varepsilon}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \mathbf{F})$ электрона с энергией ε в постоянном электрическом поле (для s центра) или её пространственные производные (для p центра). Соответственно, двухцентровые состояния в поле строятся в виде суперпозиции этих функций, аналогичной (2), но (при $\theta \neq 0$) с учетом также и состояний p центра с проекциями момента $m = \pm 1$ на направление вектора \mathbf{F} , а уравнения для коэффициентов суперпозиции дают трансцендентное уравнение для точных (по F) комплексных энергий.

С использованием формализма ЭР [1] и явного выражения для $G_{\varepsilon}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \mathbf{F})$ в записи через функции Эйри [7] точное уравнение для комплексных энергий ε_{\pm} двухцентровых состояний $\Psi_{\pm}(\mathbf{r})$, которые переходят в $\Psi_{\pm}^{(0)}(\mathbf{r})$ с $\varepsilon_{\pm}^{(0)} = E_{\pm}^{(0)}$ при $\mathbf{F} = 0$, можно записать в виде:

$$A_{11}A_{10}A_{00} - A_{11}Q_{10;0}^2 - 2A_{10}Q_{11;0}^2 = 0, \quad (8)$$

где

$$A_{00} = J(\xi_+) + k_+ + Z_0(k_+), \quad (9)$$

$$A_{10} = (2F)^{2/3} [J''(\xi_-) - \xi_- J(\xi_-)] + k_-^3 - Z_1(k_-), \quad (10)$$

$$A_{11} = (2F)^{2/3} [J''(\xi_+) / 4 - \xi_+ J(\xi_+)] + k_+^3 - Z_1(k_+), \quad (11)$$

$$Q_{11;0} = \sqrt{\frac{3}{2}} \sin \theta \frac{\partial G_{\varepsilon}(R)}{\partial R}, \quad (12)$$

$$Q_{10;0} = -\sqrt{3} \left[\cos \theta \frac{\partial G_{\varepsilon}(R)}{\partial R} + \frac{F}{2} \frac{\partial G_{\varepsilon}(R)}{\partial \varepsilon} \right], \quad (13)$$

где $k_{\pm} = \sqrt{-(2\varepsilon \pm \mathbf{F} \cdot \mathbf{R})}$, $\xi_{\pm} \equiv \xi_{\pm}(\theta) = -\frac{2\varepsilon \pm (\mathbf{F} \cdot \mathbf{R})}{(2F)^{2/3}}$,

$$J(\xi) = \pi(2F)^{1/3} [Ai'(\xi)Ci'(\xi) - \xi Ai(\xi)Ci(\xi)], \quad (14)$$

$$J''(\xi) = -\pi(2F)^{1/3} [Ai'(\xi)Ci(\xi) + Ai(\xi)Ci'(\xi)], \quad (15)$$

$$\begin{aligned} G_{\varepsilon}(R) &\equiv G_{\varepsilon}(\mathbf{R}/2, -\mathbf{R}/2; \mathbf{F}) = \\ &= \frac{\pi}{R} [Ai(\xi_-(0))Ci'(\xi_+(0)) - \\ &\quad - Ai'(\xi_-(0))Ci(\xi_+(0))], \end{aligned} \quad (16)$$

$Ci(x) = Bi(x) + iAi(x)$, где $Ai(x)$ и $Bi(x)$ — регулярная и иррегулярная функции Эйри [12], в записи через которые функция Грина $G_{\varepsilon}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \mathbf{F})$ имеет вид [7]:

$$G_{\varepsilon}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \mathbf{F}) = \frac{Ai(Z_+)Ci'(Z_-) - Ai'(Z_+)Ci(Z_-)}{2|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \quad (17)$$

где

$$Z_{\pm} = -\frac{1}{(2F)^{2/3}} \left[2\varepsilon - F(z + z' \pm |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \right]. \quad (18)$$

Величины A_{lm} в (8) описывают изменение одноцентровых s (при $l=0$) и p ($l=1$, $m=0, \pm 1$, $A_{1,-1} = A_{11}$) состояний в сильном электрическом поле, а $Q_{11;0}$ и $Q_{10;0}$ характеризуют модифицированное электрическим полем обменное взаимодействие (т.е. интеграл перекрытия одноцентровых волновых функций электрона, локализованного на разных центрах). Итерационное (по F) решение уравнений $A_{lm}(\varepsilon)|_{\mathbf{R}=0} = 0$ дает поляризуемости s и p цен-

тров в модели ЭР, а аналогичное решение уравнения (8) — поляризуемость $s-p$ системы, рассмотренную в следующем разделе.

ШТАРКОВСКИЙ СДВИГ УРОВНЕЙ И ПОЛЯРИЗУЕМОСТЬ $s-p$ СИСТЕМЫ: АНАЛИТИЧЕСКИЕ И ЧИСЛЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Для итерационного решения уравнения (8) разложим матричные элементы (9)–(13) в ряды по F с учетом членов $\sim F^2$ используя известные асимптотические разложения функций Эйри [12] и сохраняя при этом зависимость от F в $k_{\pm} = \sqrt{-(2\varepsilon \pm \mathbf{F} \cdot \mathbf{R})}$ и в аргументах $\xi_{\pm}(\theta)$ функций Эйри. Кроме того, опустим мнимые части указанных разложений, поскольку они дают вклад лишь в ширину уровней, не рассматриваемую в данной работе. В результате находим:

$$\begin{aligned} A_{00} &\rightarrow Z_0(k_+) + \frac{F^2}{8k_+^5}, \\ A_{10} &\rightarrow -Z_1(k_-) + \frac{7F^2}{8k_-^3}, \\ A_{11} &\rightarrow -Z_1(k_-) + \frac{F^2}{8k_-^3}, \end{aligned} \quad (19)$$

а разложения функции Грина $G_{\varepsilon}(\mathbf{R}/2, -\mathbf{R}/2; \mathbf{F})$ и ее производных, определяющих $Q_{11;0}$ и $Q_{10;0}$ согласно (12) и (13), имеют вид:

$$\begin{aligned} G_{\varepsilon} &\rightarrow \frac{e^{-kR}}{R} + \frac{F^2 e^{-kR}}{8k^3} \left(\frac{R^2}{3} + \frac{R}{k} + \frac{1}{k^2} \right), \\ \frac{\partial G_{\varepsilon}}{\partial R} &\rightarrow -\frac{e^{-kR}}{R^2} (1+kR) - \frac{F^2 R e^{-kR}}{24k^3} (1+kR), \\ \frac{\partial G_{\varepsilon}}{\partial \varepsilon} &\rightarrow \frac{e^{-kR}}{k} + \frac{F^2 e^{-kR}}{24k^7} (15 + 15kR + 6k^2 R^2 + k^3 R^3), \end{aligned} \quad (20)$$

где $k = \sqrt{-2\varepsilon}$.

Поскольку $s-p$ система имеет постоянный дипольный момент (5), разложение сдвига уровней по степеням F должно начинаться с членов $\sim F$ (линейный эффект Штарка), для учета которых удобно использовать итерационную процедуру решения уравнения (8) на базисе модифицированного полем «нулевого» приближения, в котором члены $\sim F$ содержатся уже в энергиях $E = E(\mathbf{F})$ нулевого приближения. Для этого ограничимся вначале лишь главными (первыми) членами в разложениях (19) и аналогичных разложениях для $Q_{11;0}$ и $Q_{10;0}$, следующих из (20). В рассматриваемом

приближении $A_{10} = A_{11}$, так что в уравнении (8) выделяется общий множитель A_{10} (который может быть опущен), комбинация слагаемых с $Q_{11;0}$ и $Q_{10;0}$ группируется в фактор Q^2 и (8) принимает вид, аналогичный (3),

$$Z_0(k_+)Z_1(k_-) + Q^2(k) = 0, \quad (21)$$

в котором, однако, содержится зависимость от \mathbf{F} посредством членов $\pm \mathbf{F} \cdot \mathbf{R}$ в выражениях для k_{\pm} в $Z_0(k_+)$ и $Z_1(k_-)$. Два вещественных значения энергии ε (будем обозначать их как $E = E^{\pm}(\mathbf{F})$), получаемых из решения уравнения (21), 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 (21) при замене k_{\pm} и k на $k_0^{\pm} = \sqrt{-2E_0^{\pm}}$.

При решении уравнения (8) для ε вклад опущенных членов $\sim F$ и F^2 в разложениях A_m (см. (19)) и $Q_{11;0}$ и $Q_{10;0}$ учтем по теории возмущений на базисе решений уравнения (21). Для этого подставим в (8) указанные выше разложения A_m и $Q_{11;0}$ и $Q_{10;0}$, представим ε в виде $\varepsilon^{\pm} = E^{\pm}(\mathbf{F}) + \Delta\varepsilon^{\pm}$ (полагая $|\Delta\varepsilon^{\pm}| \ll |E^{\pm}(\mathbf{F})|$) и разложим левую часть уравнения (8), рассматривая ее как функцию ε , в ряд вблизи точки $\varepsilon^{\pm} = E^{\pm}(\mathbf{F})$, ограничиваясь линейным членом по $\Delta\varepsilon$. Результат для $\Delta\varepsilon$ имеет вид:

$$\Delta\varepsilon = -\mathbf{d}_{\text{ex}}(\mathbf{F}) \cdot \mathbf{F} - \frac{1}{2} \left[\alpha_{\parallel}^{(0)}(\mathbf{F}) \cos^2 \theta + \alpha_{\perp}(\mathbf{F}) \sin^2 \theta \right] F^2, \quad (22)$$

где

$$\mathbf{d}_{\text{ex}}(\mathbf{F}) = \frac{R}{Nk(1+kR)} \mathbf{R}, \quad (23)$$

$$N = C_0(k_+) + C_1(k_-) - \frac{2R^2}{1+kR}. \quad (24)$$

Структура слагаемого $\sim F^2$ в (22) очевидна из общих соотношений симметрии, учитывая что тензор поляризуемости двухцентровых состояний $\psi_{\pm}^{(0)}(\mathbf{r})$ с нулевой проекцией орбитального момента имеет только две независимые компоненты, α_{\parallel} и α_{\perp} . Величины $\alpha_{\perp}(\mathbf{F})$ и $\alpha_{\parallel}^{(0)}(\mathbf{F})$ в (22) имеют вид:

$$\begin{aligned} \alpha_{\perp}(\mathbf{F}) &= \frac{1}{4N} \left[\frac{1}{k_+^5 Z_0(k_+)} - \frac{1}{k_-^3 Z_1(k_-)} + \right. \\ &\left. + \frac{2e^{-2kR}}{Z_0(k_+)Z_1(k_-)k^3 R} (1 + 5kR + k^2 R^2) \right], \end{aligned} \quad (25)$$

$$\alpha_{\parallel}^{(0)}(\mathbf{F}) = \alpha_{\perp}(\mathbf{F}) - \frac{3}{2Nk_-^3 Z_1(k_-)}. \quad (26)$$

В общем случае произвольной геометрии ($\mathbf{F} \cdot \mathbf{R} \neq 0$) выражения (23)—(26) зависят от \mathbf{F} , поскольку $k_{\pm} = \sqrt{-2E(\mathbf{F}) \pm \mathbf{F} \cdot \mathbf{R}}$, $k = \sqrt{-2E(\mathbf{F})}$, а $E(\mathbf{F})$ находится из уравнения (21). Поэтому выражение (23) при $\mathbf{F} = 0$ дает лишь составляющую $\mathbf{d}_{ex} = \mathbf{d}_{ex}(\mathbf{F} = 0)$ постоянного дипольного момента \mathbf{d} в (5), обусловленную обменным взаимодействием (поскольку члены $\sim F$ в ΔE происходят только от разложения $Q_{10;0}$ в (8)):

$$\mathbf{d}_{ex} = \frac{R}{N(k_0)k_0(1+k_0R)}\mathbf{R}, \quad (27)$$

где $k_0 \equiv k_{\pm}^{(0)} = \sqrt{-2E_{\pm}^{(0)}}$, а $N(k_0)$ определено в (6). Формула (25) при $\mathbf{F} = 0$ дает точное выражение для поляризуемости α_{\perp} ($\alpha_{\perp} = \alpha_{\perp}(\mathbf{F} = 0)$):

$$\alpha_{\perp} = \frac{1}{4N(k_0)k_0^3} \left[\frac{1}{k_0^2 Z_0(k_0)} - \frac{1}{Z_1(k_0)} + \frac{2e^{-2k_0R}}{Z_0(k_0)Z_1(k_0)R} (1 + 5k_0R + k_0^2R^2) \right], \quad (28)$$

а точный результат для α_{\parallel} получается добавлением к $\alpha_{\parallel}^{(0)}(\mathbf{F} = 0)$ слагаемого, возникающего от разложения энергий $E(\mathbf{F})$ нулевого приближения в ряд по F до членов $\sim (F \cos \theta)^2$. Это разложение находится итерационным решением уравнения (21), представляя $E(\mathbf{F})$ в виде $E^{\pm}(\mathbf{F}) = E_0^{\pm} + \Delta E^{\pm}$ и разлагая k_{\pm} до членов $\sim (F \cos \theta)^2$. В результате получаем:

$$\Delta E = -\mathbf{d}_{ch} \cdot \mathbf{F} - \frac{1}{2} \alpha_d \cos^2 \theta F^2, \quad (29)$$

где $\mathbf{d}_{ch} = d_0 \mathbf{R}$,

$$d_0 = \frac{1}{2N(k_0)} [C_0(k_0) - C_1(k_0)], \quad (30)$$

$$\alpha_d = \frac{R^2}{2N(k_0)k_0^3} \left[\frac{(2d_0 - 1)^2}{Z_0(k_0)} - 3k_0^2 \frac{(2d_0 + 1)^2}{Z_1(k_0)} + 2k_0^3 C_0(k_0)C_1(k_0) (4d_0^2 - 1) - 8d_0^2 R^3 k_0^2 \frac{(1 + 2k_0R)}{(1 + k_0R)^2} \right]. \quad (31)$$

Выражение (30) определяет составляющую дипольного момента s - p системы, обусловленную различием в распределении электронной плотности в области s и p центров, и в сумме с \mathbf{d}_{ex} дает полный постоянный момент $\mathbf{d} = \mathbf{d}_{ex} + \mathbf{d}_{ch}$, совпадающий с результатом прямого расчета в (5). Как видно из (31), дипольный момент \mathbf{d}_{ch} дает также доминирующий вклад в поляризуемость α_d , которая в сумме

с выражением (26) при $\mathbf{F} = 0$ определяет параллельную компоненту поляризуемости α_{\parallel} :

$$\alpha_{\parallel} = \alpha_d + \alpha_{\perp} - \frac{3}{2N(k_0)k_0^3 Z_1(k_0)}. \quad (32)$$

В слабом поле ($F \rightarrow 0$) эффект Штарка состояний $\psi_{\pm}^{(0)}(\mathbf{r})$ описывается выражением, аналогичным (22),

$$\Delta E_{\pm}^{(0)}(R) = -\mathbf{d}_{\pm} \cdot \mathbf{F} - \frac{1}{2} [\alpha_{\parallel}^{\pm} \cos^2 \theta + \alpha_{\perp}^{\pm} \sin^2 \theta] F^2, \quad (33)$$

и существенно зависит от геометрии, поскольку при $\theta = \pi/2$ он становится квадратичным по F . Поскольку дипольный момент \mathbf{d} и поляризуемости α_{\parallel} и α_{\perp} для основного и возбужденного электронных термов отличаются знаком, при $\theta < \pi/2$ термы сближаются с ростом R вплоть до точки квазипересечения, а затем расталкиваются, в то время как в перпендикулярной геометрии, а также при $\theta > \pi/2$, эффект Штарка приводит лишь к расталкиванию уровней. Очевидно, что условие применимости формулы (33) зависит не только от малости F по сравнению с характерным «внутримолекулярным» полем $F_0 = \kappa^3$ (где $\kappa = \max\{\kappa_0, \kappa_1\}$), но и от R и θ (точнее, от R и произведения $R \cos \theta$, которые должны быть малыми по сравнению с $F^{-1} \max\{|E_0^{(0)}|, |E_1^{(0)}|\}$).

На рис. 1 видно, что в поле $F \lesssim 0.1\kappa^3$ зависимость сдвига уровней от R согласно формуле (33) прекрасно согласуется с точными результатами для ϵ^{\pm} , полученными из численного решения уравнения (8). (На всех рисунках приводятся результаты для следующих значений параметров: $\kappa_1 = 1.4\kappa_0$, $\kappa_0 = 0.236$, $\tau_0 = 2.64$, $\tau_1 = -1.49$, как в ионе ОН). Как видно на рис. 2, применимость теории возмущений нарушается лишь при приближении к точке квазипересечения термов. (Заметим, что использование формулы (22) для штарковского сдвига, учитывающей эффекты высших порядков по полю, приводит к совпадению с точными результатами во всей области R на рис. 2). Зависимость от R поляризуемостей α_{\parallel} и α_{\perp} вместе с аналогичными результатами для модифицированных полем поляризуемостей $\alpha_{\parallel}^{(0)}(\mathbf{F})$ и $\alpha_{\perp}^{(0)}(\mathbf{F})$ показана на рис. 3. Как видно из рис. 3(а), для достаточно сильных полей в параллельной геометрии эффекты высших порядков по полю приводят к эффективному уменьшению поляризуемостей α_{\parallel} (что указы-

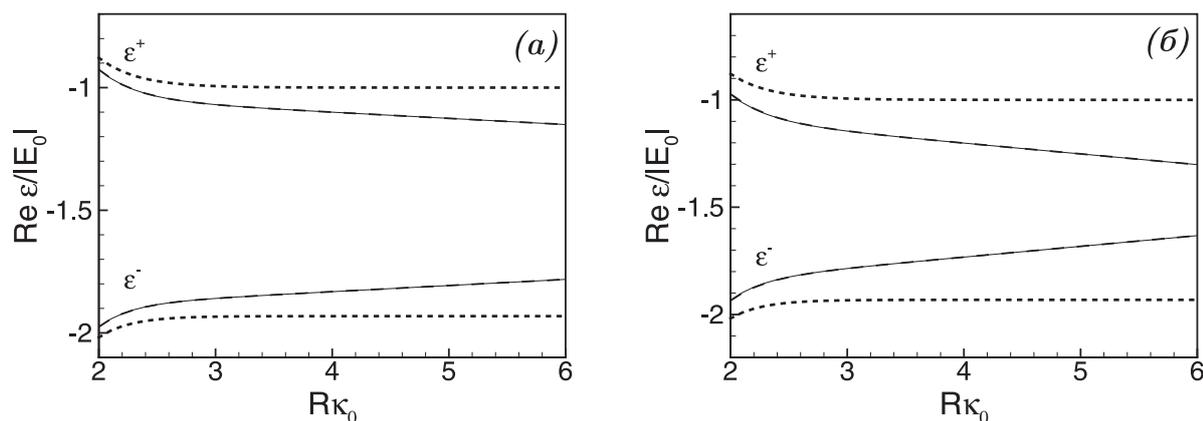


Рис. 1. Зависимость положения уровней двухцентрковой *sp*-системы с $\kappa_1 = 1.4\kappa_0$, ориентированной вдоль поля \mathbf{F} , от R при $F = 0.025\kappa_0^3$ (панель *a*) и $0.05\kappa_0^3$ (панель *б*). Сплошные линии: точные результаты для ϵ_- и ϵ_+ ; пунктирные линии: невозмущенные энергии $E_{\pm}^{(0)}$; штриховые линии: результат теории возмущений согласно (33). $E_0 = -\kappa_0^2 / 2$

вадет на то, что знаки гиперполяризуемости и поляризуемости α_{\parallel} противоположны), в то время как значения α_{\perp} и $\alpha_{\perp}(\mathbf{F})$ на рис.3 полностью совпадают. Обратим внимание, что для возбужденного состояния поляризуемость $\alpha_{\parallel}(R)$ меняет знак с ростом R . С ростом R все поляризуемости выходят на асимптотические значения, совпадающие с поляризуемостью изолированных атомных центров. При этом поляризуемости основного (возбужденного) состояния переходят в поляризуемость центра с большей (меньшей) энергией связи (напомним, что мы полагаем $|E_1^{(0)}| > |E_0^{(0)}|$) в соответствии с тем, что с ростом R электрон в *s-p* системе локализуется на одном из центров.

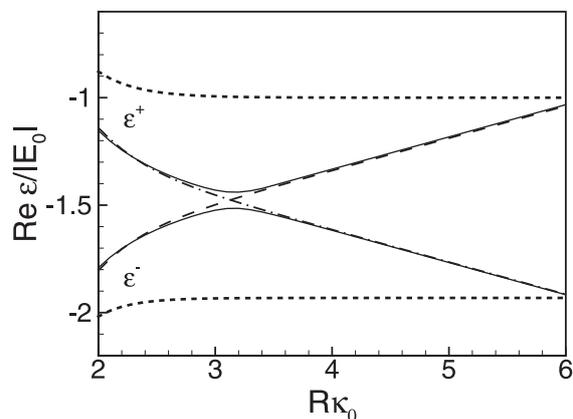


Рис. 2. То же, что и на рис. 1, но для $F = 0.15\kappa_0^3$. Штриховая и штрих-пунктирная линии — результат (33) теории возмущений для основного и возбужденного термов

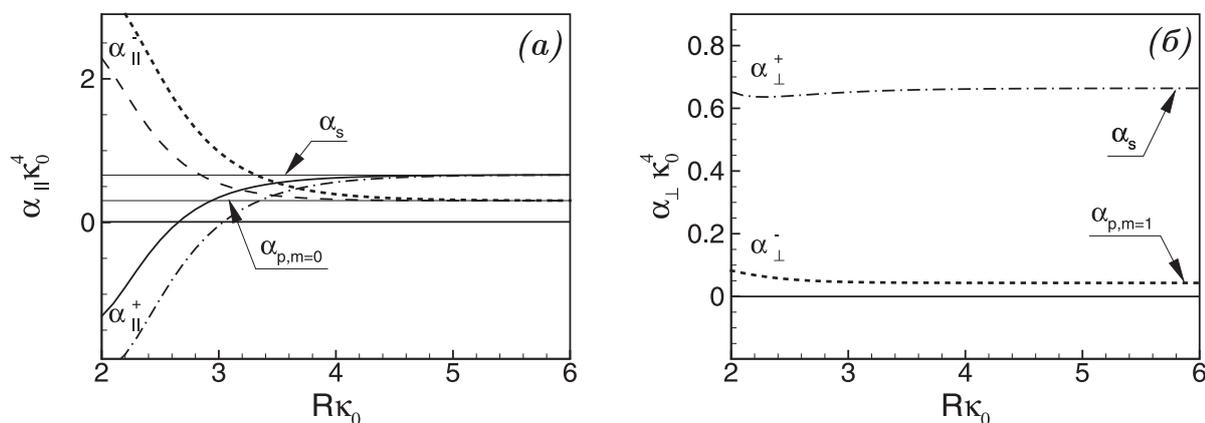


Рис. 3. Зависимость от R поляризуемостей $\alpha_{\parallel}, \alpha_{\parallel}^{(0)}(\mathbf{F})$ (панель *a*) и $\alpha_{\perp}, \alpha_{\perp}(\mathbf{F})$ (панель *б*) основного и возбужденного состояний *sp*-системы с $\kappa_2 = 1.4\kappa_1$ при $F = 0.05\kappa_0^3$. Пунктирные и штрих-пунктирные линии — результаты (32) (на панели *a*) и (28) (на панели *б*). Сплошные и штриховые линии — модифицированные полем поляризуемости (25) и (26). α_s и $\alpha_{p,m}$ — поляризуемости изолированных *s* и *p* центров

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 10-02-00235).

ЛИТЕРАТУРА

1. Борзунов С. В. Распад отрицательного молекулярного иона в постоянном электрическом поле / С. В. Борзунов, Н. Л. Манаков, А. Ф. Старас, М. В. Фролов // ЖЭТФ (в печати).

2. Stapelfeldt H. Aligning molecules with strong laser pulses / H. Stapelfeldt, T. Seideman // Rev. Mod. Phys. — 2003. — Vol. 75. — P. 543—557.

3. Seideman T. Nonadiabatic alignment by intense pulses. Concepts, theory, and directions / T. Seideman and E. Hamilton // Adv. At. Mol. Opt. Phys. — 2005. — Vol. 52. — P. 289—329.

4. De S. Field-Free Orientation of CO Molecules by Femtosecond Two-Color Laser Fields / S. De, I. Znakovskaya, D. Ray, F. Anis [et al.] // Phys. Rev. Lett. — 2009. — Vol. 103. — P. 153002—153002-4; Oda K. All-Optical Molecular Orientation / K. Oda, M. Hita, S. Minemoto, H. Sakai // Phys. Rev. Lett. — 2010. — Vol. 104. — P. 213901—213901-4.

5. Адамов М. Н. Модель потенциалов малого радиуса для молекулярных систем / М. Н. Адамов, Ю. Н. Демков, В. Д. Обьедков, Т. К. Ребане // Теор. Эксп. Хим. — 1968. — Т. 4. — № 2. — С. 147—153.

6. Далидчик Ф. И. Поляризуемость отрицательных молекулярных ионов / Ф. И. Далидчик, В. З. Слоним // Теор. Эксп. Хим. — 1976. — Т. 12. — № 4. — С. 147—154.

7. Далидчик Ф. И. Эффекты сильного обменного взаимодействия в однородном электрическом поле / Ф. И. Далидчик, В. З. Слоним // ЖЭТФ. — 1976. — Т. 70. — № 1. — С. 47—60.

8. Демков Ю. Н. Слабосвязанная частица с ненулевым орбитальным моментом в электрическом или магнитном поле / Ю. Н. Демков, Г. Ф. Друкарев // ЖЭТФ. — 1981. — Т. 81. — № 4. — С. 1218—1231.

9. Андреев С. П. Спектр слабосвязанной частицы во внешнем электрическом поле / С. П. Андреев, Б. М. Карнаков, В. Д. Мур, В. А. Полуниин // ЖЭТФ. — 1984. — Т. 86. — № 3. — С. 866—881.

10. Базь А. И. Рассеяние, реакции и распады в нерелятивистской квантовой механике / А. И. Базь, Я. Б. Зельдович, А. М. Переломов — 2-е изд. — М.: Наука, 2001. — 544 с.

11. Смирнов Б. М. О взаимодействии отрицательных ионов с атомами / Б. М. Смирнов, О. Б. Фирсов // ЖЭТФ. — 1964. — Т. 47. — № 2. — С. 232—239.

12. Справочник по специальным функциям / Под ред. М. Абрамовица и И. Стиган — М.: Наука, 1979. — 1046 с.

Борзунов Сергей Викторович — ассистент каф. цифровых технологий ФКН ВГУ

E-mail: sborzunov@box.vsu.ru

Тел. (4732) 308-756.

Манаков Николай Леонидович — д.ф.-м. н., профессор каф. теоретической физики физического факультета ВГУ

E-mail: manakov@phys.vsu.ru

Тел. (4732) 308-756.

Фролов Михаил Владимирович — к.ф.-м. н., доцент каф. теоретической физики физического факультета ВГУ

E-mail: frolov@phys.vsu.ru

Тел. (4732) 308-756.

Borzunov Sergey V. — assistant, Digital Technologies Department, Computer Science Faculty, Voronezh State University,

E-mail: sborzunov@box.vsu.ru.

Manakov Nikolai L. — Doctor of Physics and Mathematics, Professor, Theoretical Physics Department, Voronezh State University

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

Frolov Mikhail V. — Candidate of Physics and Mathematics, Theoretical Physics Department, Voronezh State University

E-mail: frolov@phys.vsu.ru.