

УДК 539.18

А.Б. Бычков, В.В. Смирнов

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

e-mail: minotaur-mail@mail.ru

## ОЦЕНКА ВЕРОЯТНОСТИ ИОНИЗАЦИИ АТОМА ВОДОРОДА ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ КОРОТКОГО ФОТОИМПУЛЬСА

Для оценки вероятности ионизации атома водорода коротким фотоимпульсом использовалась схема расчета траекторного интеграла, основанная на методе перевалов. Полученные расчеты сравниваются с результатами нестационарной теории возмущений и решения временного уравнения Шредингера методом конечных элементов.

**Ключевые слова:** ионизация, атом водорода, фотоимпульс, теория возмущений, траекторный интеграл.

### Введение

Как известно, ионизация и возбуждение атома водорода являются подходящими процессами для проверки различных теоретических подходов [1–4], среди которых стоит отметить различные подходы с использованием Фейнмановских интегралов по траекториям для расчета динамики нестационарных процессов. Такие методы имеют много преимуществ, включая широкую область применения и физическую наглядность. Особенности их применения рассматривались в работах [5, 6] в связи с изучением динамики фотоионизации. В [7–9] рассмотрены различные схемы оценки интегралов по траекториям для решения задач рассеяния. В [10] рассматриваются проблемы применения метода перевалов для оценки интеграла по траекториям, а также представлена схема расчета с использованием аппроксимации подынтегрального выражения целыми функциями. Эта схема применялась для расчета перехода  $1s - 2p$  в атоме водорода под действием короткого электрического импульса.

Такой подход похож на метод квантовых траекторий [5, 6, 11–13], однако, в отличие от последнего, мы всегда остаемся в рамках формализма интегралов по траекториям. Комплексная траектория

является точкой перевала интеграла по траекториям, который дает точное выражение для вероятности перехода или для амплитуды вероятности. При этом подход равно применим для всех стадий физического процесса и не нуждается в задании случайных начальных условий для комплексной траектории. Формализм применим для рассмотрения многоэлектронных систем, в частности процессов с корреляцией электронов и многократной ионизацией. Вопросы о включении взаимодействия со спином рассмотрены в [14].

В данной работе метод с использованием интеграла по траекториям применяется для расчета вероятностей ионизации атома водорода. Результаты сравниваются с полученными в работах [1, 2], основанными на численном решении нестационарного уравнения Шредингера с использованием представления разделяемых переменных (DVR) и импульсного приближения (FMA – first Magnus approximation). Как и в [4], здесь расчеты также сравниваются с результатами нестационарной теории возмущений (TDPT) и решением Временного уравнения Шредингера методом конечных элементов (FEM), реализованных в среде Comsol Multiphysics.

### Представление амплитуды вероятности траекторным интегралом

Далее используется представление в формализме матриц плотности, который является более подходящим по сравнению с представлением через волновые функции в случае, когда требуется рассматривать набор состояний, например, для вероятности полной ионизации. Вероятность перехода системы из состояния  $\rho_i(t')$  в состояние  $\rho_f(t)$  можно определить как

$$w_{i,f}(t,t') = \text{tr}(\rho_f(t) \cdot \hat{T}(t,t') \cdot \rho_i(t') \cdot \hat{T}(t',t)). \quad (1)$$

Здесь

$$\hat{T}(t,t') = \hat{U}(t,t') - \hat{U}_a(t,t')$$

– оператор перехода,  $\hat{U}(t,t')$  – оператор эволюции для полного Гамильтониана системы:

$$\hat{H}(t) = \hat{H}_a + \hat{W}(t),$$

$\hat{U}_a(t,t')$  является оператором эволюции для Гамильтониана атома –  $\hat{H}_a$ .

$$w_{i,f}(t,t') = \int \rho_f(q(t), q'(t), t) \Theta(q') \rho_i(q'(t'), q(t'), t') \Theta(q) dq dq', \quad (3)$$

$$\Theta(q) = \exp\left(\frac{i}{\hbar} S(q)\right) - \exp\left(\frac{i}{\hbar} S_a(q)\right).$$

Интеграл (3) берется по виртуальным траекториям –  $q, q'$ , а фазы экспонент  $S, S_a$  являются Лагранжевым действием

$$S = \int_{t'}^t (T - V) ds,$$

где  $V = V_a + W$  и  $V = V_a$  соответственно, и

$V_a$  – взаимодействие в атоме,  $T(v) = \frac{mv^2}{2}$  – кинетический член. Траектория  $q'$  строится от начального момента времени

$\hat{W}(t)$  – взаимодействие атома с фотоимпульсом. В работе используется электрическое дипольное приближение для описания этого взаимодействия:

$$\hat{W}(t) = -\vec{E}(t) \cdot \vec{\hat{D}}, \quad (2)$$

где  $\vec{E}(t)$  – напряженность электрического поля,  $\vec{\hat{D}}$  – оператор дипольного момента атома.

Мы пренебрегаем релятивистскими эффектами, включая взаимодействие со спином и взаимодействие с магнитным полем. Это предположение ограничивает величину электрического поля таким образом, чтобы электрон не имел релятивистских скоростей, т.е.  $\frac{v}{c} \ll 1$ .

Вероятность перехода по формуле (1) можно представить в виде интеграла по траекториям:

$t'$  до конечного момента  $t$ , а траектория  $q$  строится в обратном направлении по времени (от  $t$  до  $t'$ ).

Для вещественных значений траектории  $q$  можно также использовать обычное прямое течение времени с сопряженным  $\Theta^*(q)$  в интеграле (3).

Удобно переписать выражение для интеграла (3), используя двойные траектории  $\alpha = (q, q')$ :

$$w_{i,f}(t,t') = \int \rho_f(\alpha(t), t) \Omega(\alpha) \rho_i(\alpha(t'), t') d\alpha \quad (4)$$

$$\Omega(\alpha) = \Theta^*(q) \cdot \Theta(q').$$

Для конечномерной аппроксимации интеграла (4) нужно дискретизировать двойные траектории  $\alpha = (\alpha_0, \dots, \alpha_l)$ , и дифференциал будет:

$$d\alpha = d\alpha_l \prod_{k=0}^{l-1} \gamma^{-n} d\alpha_k,$$

$$d\alpha_k = dq_k dq'_k,$$

$$\gamma = 2\pi\varepsilon, \quad \varepsilon = \frac{\Delta t \hbar}{m}, \quad \Delta t = \frac{t-t'}{l},$$

$n$  – размерность координатного пространства ( $n=3$  в случае атома водорода). Начальная точка  $\alpha_0$  соответствует моменту времени  $t'$ , а  $\alpha_l$  – конечному моменту  $t$ ,  $S$  – интегральная сумма Лагранжева действия

$$S = \sum_{k=0}^{l-1} \Delta S_k, \quad \Delta S_k = \Delta t \cdot (T(v_k) - V(q_{k+1})),$$

$$v_k = \frac{\Delta q_k}{\Delta t}, \quad \Delta q_k = q_{k+1} - q_k.$$

Вопрос сходимости конечномерных аппроксимаций для интегралов по траекториям рассмотрен в работах [15, 16]. Известно [16], что взаимодействия, которые являются суммой кулоновских потенциалов, принадлежат к классу потенциалов Като, для которых имеет место сходимость конечномерных аппроксимаций. Используя выводы работ [15, 17] необходимую длину (количество точек  $l$ ) траектории можно оценить, задав точность аппроксимации  $\theta$ , при этом

$$l > \frac{(t-t')^2 \langle \hat{H}^2 \rangle}{\theta^2 \hbar^2},$$

$\langle \hat{A} \rangle = \text{tr}(\rho_i \hat{A})$  – запись для среднего значения оператора  $\hat{A}$  в состоянии  $\rho_i$ .

Таким образом, задача оценки вероятности перехода сводится к вычислению интеграла по траекториям (4), используя его конечномерную аппроксимацию.

### Вычисление траекторного интеграла

Для вычисления интеграла по траекториям можно применять разные подходы. Чаще всего применяют метод стационарной фазы, что равносильно использованию полуклассического приближения. Некоторые другие подходы изложены в [7–9]. В данной работе использовался метод перевалов. Особенности применения этого подхода для расчета интегралов по траекториям приведены в [10].

Для применения метода перевалов требуется аналитическое продолжение

подынтегральной функции, чтобы область интегрирования входила в область аналитичности, а также включала точки перевалов, которые дают наибольший вклад в интеграл. В нашем случае атомные волновые функции и Кулоновское взаимодействие зависят от аргумента

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$$

с точкой ветвления в нуле. Кроме этого, потенциал Кулоновского взаимодействия  $\frac{1}{r}$  имеет особенность в нуле. Тогда частичным решением проблем, связанных с аналитическим продолжением, будет использование целых функций, например, Гауссовых функций или полиномов. Детали этой процедуры рассмотрены в [10].

Вкратце процедура выглядит следующим образом. В конечномерной аппроксимации интеграла по траекториям (4) матрицы плотности и взаимодействие в Лагранжевом действии аппроксимируются целыми функциями. В результате интеграл по траекториям можно представить в виде суммы интегралов вида

$$I = \int_D P(\alpha) \exp(i\tilde{S}(\alpha)) d\alpha, \quad (5)$$

где  $P$  – некоторый полином. Каждый из интегралов вида (5) имеет целую подынтегральную функцию и может быть рассчитан методом перевалов как сумма

$$I \approx \sum_{\alpha s} I(\alpha s) \quad (6)$$

По всем невырожденным точкам перевалов (двойным траекториям)  $\alpha s$  – дающим основной вклад в интеграл (5) и соответствующим решениям уравнений вида

$$\frac{\partial}{\partial \alpha} \tilde{S}(\alpha s) = 0.$$

В первом порядке метода перевалов имеем

$$I(\alpha s) = \gamma^n \left( \det \left( \varepsilon \frac{\partial^2}{\partial \alpha^2} \tilde{S}(\alpha s) \right) \right)^{-1/2} P(\alpha s) \exp(i \tilde{S}(\alpha s)).$$

Уравнения для точек перевалов были решены методом Ньютона с начальными траекториями, полученных методом стрельбы [10]. Вычисления можно значительно упростить, применив процедуру из [10]. Учитывая структуру матрицы второй производной  $\frac{\partial^2}{\partial \alpha^2} \tilde{S}$  большой размерности –  $2n(l+1)$ , можно свести вычисления к итеративным операциям с матрицами и векторами малой размерности –  $2n$ . Эти матрицы состоят из блоков матрицы второй производной фазы экспоненты.

Рассмотрим аппроксимацию подынтегрального выражения для нашего случая. Будем использовать атомную систему единиц. Матрица плотности водородного состояния с неопределенной проекцией углового момента –

$$\rho_{k,l}(\vec{r}, \vec{r}') = R_{k,l}(r) R_{k,l}(r') P_l \left( \frac{\vec{r} \cdot \vec{r}'}{rr'} \right),$$

с радиальной волновой функцией  $R_{k,l}(r)$  и полиномом Лежандра  $P_l$ . Для дискретного спектра энергий  $E = -\frac{1}{2n^2}$ ,  $k = n$  является главным квантовым числом, а для случая непрерывного спектра  $0 \leq E \leq \infty$ ,  $k(E) = \sqrt{2E}$ . Радиальные функции

$$\rho_f(\vec{r}, \vec{r}') \approx (\sqrt{\pi} R1)^{-3} \cdot \exp \left( - \left( \frac{\vec{r} - \vec{r}'}{R1} \right)^2 \right) \cdot \left( 1 - \exp \left( - \frac{r^2 + r'^2}{2R2^2} \right) \right).$$

В пределе  $R1 \rightarrow 0$  аппроксимация состояния ионизации стремится к матрице плотности

$$\rho(\vec{r}, \vec{r}') = \delta(\vec{r} - \vec{r}') \cdot \left( 1 - \exp \left( - \frac{r^2 + r'^2}{2R2^2} \right) \right), \quad (8)$$

описывая состояние с  $r > R2$ .

Матрица плотности (8) перекрывается с дискретным спектром в интервале  $f_n = tr(\rho \rho_n)$ , но для достаточно большого

непрерывного спектра нормализованы условием

$$\int R_{k(E),l}(r) R_{k(E'),l}(r) r^2 dr = \delta(E - E').$$

Матрица плотности с неопределенной проекцией углового момента (направлением вылета фотоэлектрона) –

$$\rho_k(\vec{r}, \vec{r}') = \sum_l \rho_{k,l}(\vec{r}, \vec{r}').$$

Поэтому, для основного состояния атома водорода

$$\rho_i(\vec{r}, \vec{r}') = \rho_{1,0}(\vec{r}, \vec{r}') = R_{1,0}(r) R_{1,0}(r')$$

и для состояния полной ионизации

$$\rho_f(\vec{r}, \vec{r}') = \int_0^\infty \rho_{k(E)}(\vec{r}, \vec{r}') dE. \quad (7)$$

Для аппроксимации использовался простейший вариант с Гауссовой функцией. Радиальная волновая функция основного состояния атома водорода представлена в виде

$$R_{1,0}(r) \approx A0 \cdot \exp \left( - \left( \frac{r}{R0} \right)^2 \right),$$

а состояние полной ионизации (7) –

радиуса  $R2$  этот интервал не мал только для высоко возбужденных состояний, близких к пределу ионизации. Эти интервалы представлены в таблице 1 для нескольких малых главных квантовых чисел.

Для аппроксимации потенциала Кулоновского взаимодействия использовалось трехкомпонентное Гауссово разложение вида:

$$\frac{1}{r} \approx \sum A_j \cdot \exp\left(-\left(\frac{r}{R_j}\right)^2\right),$$

с параметрами из таблицы 2. Члены разложения описывают поведение потенциала на малых, средних и дальних дистанциях.

Таблица 1

**Интервал перекрытия матрицы плотности (8) с дискретным спектром**

$n$	$E_n$	$f_n (R2 = 20)$	$f_n (R2 = 50)$
1	-0.5	0.0074	0.0012
2	-0.125	0.097	0.017
3	-0.056	0.373	0.078
4	-0.031	0.708	0.219
5	-0.02	0.878	0.434

Таблица 2

**Параметры аппроксимации для потенциала Кулоновского взаимодействия**

$j$	$A_j$	$R_j$
0	0.6	2.8
1	0.2	6
2	0.1	26

**Результаты**

Рассматривался фотоимпульс с линейно поляризованным электрическим полем вдоль оси  $z$  в форме:

$$\vec{E}(t) = \vec{e}_z E \exp\left(-\left(\frac{t}{\tau}\right)^2\right) \sin(\omega t + \delta) \quad (9)$$

с амплитудой –  $E$ , длительностью –  $\tau$ , несущей частотой –  $\omega$  и начальной фазой  $\delta$ .

Начальный и конечный моменты времени в выражении вероятности перехода (4) выбраны, исходя из условий

$$t' \ll -\tau, \quad \tau \ll t.$$

Это обычное допущение в случае, когда непосредственно динамика ионизации не рассматривается. Для сравнения результатов с работами [1, 2] были выбраны такие значения параметров электрического поля (9), которые похожи на форму импульсов из этих работ. Рассматривался Гауссов импульс (рассмотрен в [1]) с параметрами:

$$\tau = 5, \quad \omega = 0, \quad \delta = \pi/2, \quad (10)$$

Гауссов импульс

$$\tau = \frac{0.3}{\sqrt{\pi}} \cong 0.17, \quad \omega = 0, \quad \delta = \pi/2, \quad (11)$$

для приближения прямоугольного импульса с длительностью 0.3 (рассмотрен в [2]) и импульс

$$\tau = 0.3, \quad \omega = \frac{3}{\tau}, \quad \delta = 0, \quad (12)$$

для аппроксимации одного периода синусообразного импульса с длительностью полупериода равного 0.3 (рассмотрен в [2]).

На рис. 1 показано относительное распределение фотонов в спектре для перечисленных импульсов. Видно, что основная часть фотонов в импульсах (11) и (12) обладает достаточной энергией для однофотонной ионизации, и, напротив, – большая часть фотонов импульса (10) может привести только к многофотонной ионизации. Расчеты были проведены для траекторий с числом точек разбиения –  $l \sim 1000$  (полная размерность интеграла  $\dim \sim 6000$ ). Результаты практически не зависят от данного параметра. Двойной

траектории с одной точкой перевала оказалось достаточно для получения каждого члена из разложения (6), дающего вклад в полную вероятность ионизации (4).

Результаты расчетов представлены на рис. 2-3 для импульсов (10) – (11), соответственно.

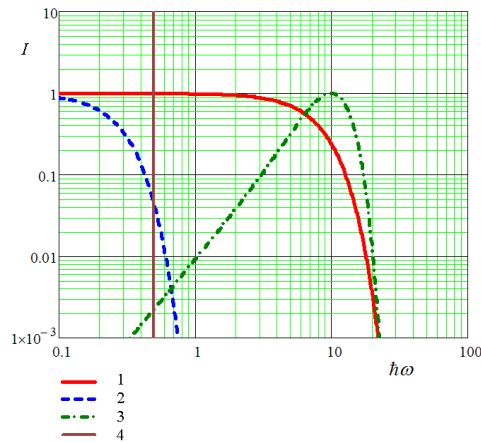


Рис. 1. Относительное распределение фотонов по спектру в импульсах –  $I(\hbar\omega)$ ,  $\hbar\omega$  (a.e.). Линии: 1, 2 и 3 соответствуют импульсам (10), (11) и (12). Вертикальная линия 4 – предел ионизации.

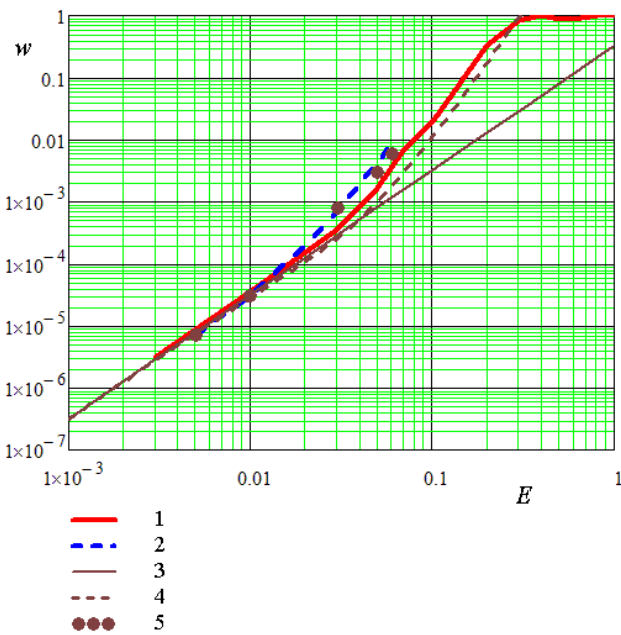


Рис. 2. Зависимость вероятности ионизации  $w$  от амплитуды поля  $E$  (a.e.) для импульса (10). Линии: 1 – результаты данной работы, 2 – результаты из [1], 3 – первый порядок теории возмущений, 4 – второй порядок теории возмущений, 5 – метод конечных элементов.

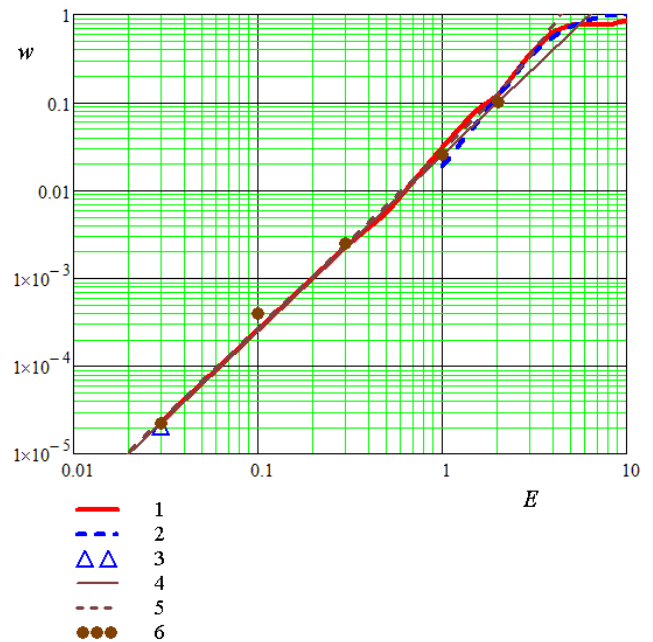


Рис. 3. Зависимость вероятности ионизации  $w$  от амплитуды поля  $E$  (a.e.) для импульса (11). Линии: 1 – результаты данной работы, 2, 3 – результаты из [2], 4 – первый порядок теории возмущений, 5 – второй порядок теории возмущений, 6 – метод конечных элементов.

Для сравнения были проведены расчеты на основании двух других подходов. Первый подход – это теория возмущений первого и второго порядков. Второй – это численное решение методом

конечных элементов нестационарного уравнения Шредингера в среде Comsol Multiphysics. В последнем случае для конечного состояния использовалась

матрица плотности (8). В случае, когда параметр адиабатичности  $\gamma \sim \frac{\sqrt{1+(\omega\tau)^2}}{E\tau}$

становится меньше 2, в среде Comsol Multiphysics трудно получить решение, так как оно становится нестабильным по времени и в итоге расходится.

Результаты, полученные с использованием траекторного интеграла, согласуются с работами [1, 2] и с расчетами в Comsol Multiphysics. Они достаточно близки к теории возмущений второго порядка при параметрах поля  $\gamma > 1$ . При меньших  $\gamma$  сравнение с теорией возмущений нестабильно. Пунктирная линия 2 из работы [2] на рис. 4 – полная ионизация.

### Заключение

Сравнивая результаты, полученные оценкой интеграла по траекториям методом перевалов с аппроксимацией подынтегрального выражения целыми функциями, и результаты других методов

видно их соответствие друг другу. Расхождения в нашем методе связаны с тремя основными причинами. Первая причина – это конечномерная аппроксимация траекторий, которая, однако, дает наименьший вклад в общую ошибку. Результаты практически не зависят от количества разбиений траектории. Вторая причина в ошибке, которую дает метод перевалов. И третья причина в ошибке из-за аппроксимации подынтегрального выражения целыми функциями. Выбор того или иного вида приближения заметно влияет на результат.

Расчеты показали, что наш подход применим для широкого спектра импульсов, чего довольно трудно достичь, применяя другие распространенные подходы. Например, решение метода конечных элементов расходится, когда параметр адиабатичности становится меньше 2, а в случае больших полей не работает теория возмущений.

### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dimitrovski D., Grozdanov T.P., Solov'ev E.A. and Briggs J.S. Ionization and excitation of the hydrogen atom by an electric pulse // *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* – 2003. – V. 36. – P. 1351–1362.
2. Dimitrovski D., Solov'ev E.A. and Briggs J.S. Ionization and Recombination in Intense, Short Electric Field Pulses // *Phys. Rev. Lett.* – 2004. – V. 93. – P. 083003 (4pp).
3. Dimitrovski D., Solov'ev E.A. and Briggs J.S. Ionization and recombination in attosecond electric field pulses // *Phys. Rev. A.* – 2005. – V. 72. – P. 043411 (11pp).
4. Mityureva A.A., Smirnov V.V., and Bichkov A.B. Short-pulse photoexcitation process in the hydrogen atom // *Phys. Rev. A.* – 2009. – V. 79. – P. 013402.
5. Milošević D.B., Paulus G.G., and Becker W. Ionization by few-cycle pulses: Tracing the electron orbits // *Phys. Rev. A.* – 2005. – V. 71. – P. 061404(R) (4pp).
6. Salières P., Carré B., Déroff L., Le Grasbon F., Paulus G.G., Walther H., Kopold R., Becker W., Milošević D.B., Sanpera A., and Lewenstein M. Feynman's path integral approach for intense laser-atom interactions // *Science.* – 2001. – 292. – P. 902-905.
7. Smirnov V.V. and Mityureva A.A. The new approach to the computer experimental studies of atoms excitation by electron impact. Helium // *J. Phys. B: Atomic and Mol. Phys.* – 1996. – V. 29. – №13. – P. 2865-2874.
8. Mityureva A.A., Smirnov V.V. Estimation of the Electronic Excitation Cross Sections of the  $1s \rightarrow 2s, 2p, 3s, 3p$  and  $3d$  Transitions in the Hydrogen Atom on the Basis of the Gaussian Approximation of the Feynman Integral // *Optics & Spectroscopy.* – 2006. – V. 101. – № 3. – P. 344-349.
9. Smirnov V.V. Test of a path-integral approach for the computation of scattering cross sections on an exactly solvable

- model // Phys. Rev. A. – 2007. – V. 76. – P. 052706.
10. Smirnov V.V. On the estimation of a path integral by means of the saddle point method // J. Phys. A: Math. and Theor. – 2010. – V. 43. – P. 465303 (11pp).
  11. Lewenstein M., Balcou Ph., Ivanov M.Yu., L'Huillier A., and Corkum P. Theory of high-harmonic generation by low-frequency laser fields // Phys. Rev. A. – 1994. – V. 49. – P. 2117-2131.
  12. Kopold R., Milošević D.B. and Becker W. Rescattering Processes for Elliptical Polarization: A Quantum Trajectory Analysis // Phys. Rev. Lett. – 2000. – V. 84(17). – P. 3831(4).
  13. Popruzhenko S.V., Paulus G.G., Bauer D. Coulomb-corrected quantum trajectories in strong-field ionization // Phys. Rev. A. – 2008. – V. 77. – P. 053409 (7pp).
  14. Smirnov V.V. Path integral for system with spin // J. Phys. A: Math. and Gen. – 1999. – V. 32. – №7. – P. 1285-129.
  15. Smirnov V.V. A note on the limiting procedures for path integrals // J. Phys. A: Math. and Theor. – 2008. – V. 41. – P. 035306.
  16. Nelson E. Feynman integrals and the Schrödinger equation // J. Math. Phys. – 1964. – 5:3. – P. 332-343.
  17. Chernoff P.R. Note on product formulas for operator semigroups // J. Funct. Anal. – 1968. – V. 2. – P. 238-242.

Стаття надійшла до редакції 30.05.2011

A. Bichkov, V. Smirnov  
Saint-Petersburg State University, Russia  
e-mail: minotaur-mail@mail.ru

## IONIZATION PROBABILITY ESTIMATION OF THE HYDROGEN ATOM UNDER SHORT PHOTOPULSE INFLUENCE

A scheme of a path integral evaluation on a base of the saddle point method was used for calculation of the probability of hydrogen atom ionization by short photo-pulse. Gained results are compared with calculations on base of time-dependent perturbation theory and on base of the time-dependent Schrödinger equation solution by means of a finite element method.

**Key words:** ionization, the hydrogen atom, photo-pulse, perturbation theory, the path integral.

О.В. Бичков, В.В. Смирнов  
Санкт-Петербурзький державний університет, Росія  
e-mail: minotaur-mail@mail.ru

## ОЦІНКА ЙМОВІРНОСТІ ІОНІЗАЦІЇ АТОМА ВОДНЮ ПІД ВПЛИВОМ КОРОТКОГО ФОТОІМПУЛЬСУ

Для оцінки ймовірності іонізації атома водню коротким фотоімпульсом використовувалася схема розрахунку траєкторного інтеграла, заснована на методі перевалів. Отримані розрахунки порівнюються з результатами нестационарної теорії збурень і рішення часового рівняння Шредінгера методом кінцевих елементів.

**Ключові слова:** іонізація, атом водню, фотоімпульс, теорія збурень, траєкторний інтеграл.