

КВАЗИЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ВРАЩАТЕЛЬНЫЕ СОСТОЯНИЯ И ВЫСТРАИВАНИЕ МОЛЕКУЛ В СИЛЬНОМ ЛАЗЕРНОМ ПОЛЕ

*А. И. Андрюшин, М. В. Федоров**

*Институт общей физики Российской академии наук
117942, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 5 мая 1999 г.

Исследовано взаимодействие молекулы с сильным лазерным полем. В приближении «квантового ротатора» учтены переходы рамановского типа между вращательными уровнями фиксированного колебательного состояния основного терма. Решена начальная задача об эволюции состояния молекулы при взаимодействии с импульсом поля. Исследована динамика изменения в течение импульса степени выстраивания молекулы по отношению к направлению поляризации поля. Показано, что в случае достаточно длительных импульсов с гладкой огибающей ось молекулы адиабатически следует за изменяющейся во времени амплитудой поля и эффект выстраивания максимален при максимальном значении амплитуды напряженности. Показано, что выстраивание молекул может быть значительным только при условии, что составные матричные элементы второго порядка, определяющие амплитуды вероятностей переходов между вращательными уровнями молекулы, значительно превосходят диссоциационное уширение уровней. Исследовано угловое распределение продуктов диссоциации молекулы в сильном лазерном поле.

PACS: 33.80.Gj

1. ВВЕДЕНИЕ

В ряде экспериментальных работ по исследованию взаимодействия молекул с сильным лазерным полем было обнаружено, что при определенных условиях угловое распределение разлетающихся фрагментов молекулы, образующихся при ее диссоциации, оказывается вытянутым вдоль направления поляризации поля [1, 2]. В таких экспериментах обычно объектом исследования является газ двухатомных молекул с изотропным распределением направлений осей. Преимущественная направленность движения продуктов диссоциации вдоль направления поляризации поля может быть следствием индуцированного полем выстраивания осей молекул в этом направлении, что, в свою очередь, может быть связано с перестройкой вращательного движения молекул в сильном световом поле.

Перестройка вращательного движения молекулы в сильном световом поле может быть обусловлена различными причинами, такими как резонансное возбуждение и смешивание колебательных состояний молекулы [3, 4], фотодиссоциационное или фотоионизационное уширение вращательных уровней [5–7], двухфотонные рамановские переходы между вращательными уровнями молекулы [8, 9] и т. д. В некоторых частных случаях

*E-mail: fedorov@gon.ran.gpi.ru

фотодиссоциация молекулярного иона H_2^+ импульсом лазерного излучения исследовалась численно в модели двух термов [6, 10, 11]. При этом, однако, не выяснялись причины и условия индуцированной полем перестройки вращательного движения молекулы, а также влияние перестройки на угловое распределение продуктов диссоциации.

В работах [12, 13] молекула рассматривалась как классический жесткий ротатор и в рамках такой модели исследовалось вращение и ориентирование молекул в сильном световом поле. Вопрос о применимости классического подхода кратко обсуждается ниже в разд. 4.1.

В настоящей работе рассматривается резонансное возбуждение колебаний и ионизация молекул. В рамках сформулированной ниже квантовомеханической модели учитываются фотодиссоциационное уширение и двухфотонные рамановские переходы между вращательными уровнями молекулы. Исследуется динамика перезаселения вращательных уровней основного терма молекулы, зависящая от времени степень выстраивания первоначально изотропного ансамбля молекул, а также угловое распределение фрагментов распада диссоциированной молекулы.

2. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Рассмотрим взаимодействие иона молекулы водорода H_2^+ с импульсом излучения, напряженность электрического поля которого задаем в виде $\varepsilon(t) = \varepsilon_0 f(t) \cos(\omega t)$, где $f(t)$ — огибающая, нормированная на единицу в максимуме, $f_{max} = f(0) = 1$. Зависящая от времени волновая функция молекулы в поле $\Psi(t)$ удовлетворяет уравнению Шредингера

$$i \frac{\partial}{\partial t} \Psi = (H_0 - \mathbf{d}\varepsilon(t)) \Psi,$$

где H_0 — гамильтониан свободной молекулы в приближении Борна—Оппенгеймера, а \mathbf{d} — оператор ее дипольного момента, $\hbar = |e| = 1$. Решение этого уравнения ищем в виде разложения по полному базису волновых функций свободной молекулы [14]:

$$\Psi = \sum_{n,\Lambda,v,N} C_{n,v,N,\Lambda,M}(t) |n v N \Lambda M\rangle \exp(-i E_{n v N} t) + \sum_{n',\Lambda,N} \int dE C_{n',E,N,\Lambda,M}(t) |n' E N \Lambda M\rangle \exp(-i E t), \quad (1)$$

где v — колебательное квантовое число, Λ — проекция электронного момента на ось молекулы, N — квантовое число полного момента, M — проекция полного момента на направление поляризации поля, n — другие квантовые числа, характеризующие терм молекулы. Первое слагаемое в правой части уравнения (1) учитывает разложение по всем дискретным уровням связанных термов молекулы, а второе — разложение по состояниям непрерывного спектра всех термов молекулы, E — энергия состояний непрерывного спектра, $E_{vN}^{(n)} = E_v^{(n)} + B_e^{(n)} N(N+1)$ — энергии колебательно-вращательных состояний в n -м терме, $E_v^{(n)}$ — энергии соответствующих колебательных уровней, $B_e^{(n)}$ — вращательная постоянная n -го терма. Начальным состоянием молекулы будем считать одно из колебательно-вращательных состояний основного электронного терма $1s\sigma_g(2\Sigma_g^+)$:

$|gvNM\rangle = |g\rangle|v\rangle|NM\rangle$, где $|g\rangle$ — электронная волновая функция, $|v\rangle$ и $|NM\rangle$ — соответственно, колебательная и угловая функции ядерного движения. В данной работе принимаем, что в начальном состоянии $v = 1$, т.е. молекула находится на нижнем колебательном уровне основного терма. В случае ортомодификации молекулярного иона H_2^+ в основном терме возможны только нечетные значения вращательного квантового числа, $N = 1, 3, 5$, а в случае парамодификации — только четные, $N = 0, 2, 4, \dots$ [14, 15]. При линейной поляризации поля квантовое число M есть интеграл движения. Поэтому для каждого числа M задача решается отдельно, а затем полученные результаты могут быть усреднены по функции распределения невозмущенных молекул по состояниям $|NM\rangle$. Будут рассмотрены случаи одно- и многофотонной диссоциации молекулы. В соответствии с правилом Франка—Кондона в случае k -фотонного перехода в разлетный терм $2p\sigma_u(2\Sigma_u^+)$ из нижнего колебательного уровня ($v = 1$) основного терма $1s\sigma_g(2\Sigma_g^+)$ частота поля ω должна удовлетворять условию $\omega \geq \omega_{res}^{(k)} = [U(R_e) - E_N]/k$, где $U(R_e)$ — потенциальная энергия ядер в разлетном терме, R_e — равновесное межъядерное расстояние основного терма, $E_N \equiv E_{1N}^{(0)}$.

Подставляя разложение волновой функции (1) в уравнение Шредингера, получаем систему дифференциальных уравнений для амплитуд вероятности $C_{n,v,N,\Lambda,M}(t)$ и $C_{n,E,N,\Lambda,M}(t)$. Используя процедуру адиабатического исключения континуума [16], выражаем $C_{n,E,N,\Lambda,M}(t)$ через $C_{n,v,N,\Lambda,M}(t)$ и получаем следующую систему уравнений для амплитуд вероятности нахождения молекулы в колебательно-вращательных состояниях основного терма $C_N(t) \equiv C_N^{(M)}(t)$ (где индекс M опущен для сокращения записи):

$$i\dot{C}_N(t) = \sum_{N'} C_{N'}(t) \exp\{i(E_N - E_{N'})t\} \left[-\frac{1}{4}\alpha_{NN'} f^2(t)\epsilon_0^2 - \frac{i}{2} f^{2k}(t) \sum_k \Gamma_{NN'} \right], \quad (2)$$

где $\Gamma_{NN'}$ и $\alpha_{NN'}$ — тензор диссоциационных ширин и тензор поляризуемости (рассеяния) соответственно. В явном виде тензор ионизационных ширин определяется как произведение k -фотонных составных матричных элементов оператора дипольного момента:

$$\Gamma_{NN'} = 2\pi (-d\epsilon_0/2)_{NE}^{(k)} (-d\epsilon_0/2)_{EN'}^{(k)} |_{E=E_N+k\omega}. \quad (3)$$

В случае однофотонной диссоциации, $k = 1$, компоненты тензоров диссоциационных ширин $\Gamma_{NN'}$ и поляризуемости $\alpha_{NN'}$ выражаются через действительную и мнимую части составных матричных элементов второго порядка $M_{N'N}^{(2)}$:

$$-\frac{1}{4}\alpha_{NN'}\epsilon_0^2 - \frac{i}{2}\Gamma_{NN'} = M_{N'N}^{(2)} \equiv \left(\int dE + \sum_i \right) \frac{(-d\epsilon_0)_{N,E(i)}(-d\epsilon_0)_{E(i),N'}}{E(E_i) - E_N - \omega + i\delta} \Big|_{\delta \rightarrow 0}, \quad (4)$$

где сумма по i есть сумма по всем промежуточным состояниям молекулы, из которой выделен интеграл по энергии молекулы E в разлетном терме, переход на который соответствует диссоциации. Согласно (4), $\Gamma_{NN'}$ и $-\alpha_{NN'}\epsilon_0^2/4$ имеют при $k = 1$ одинаковый (второй) порядок по напряженности поля ϵ_0 и, вообще говоря, соизмеримы по величине, причем фактическое соотношение между тензором диссоциационных ширин и амплитудами рамановских переходов зависит от частоты поля. В рассматриваемом случае однофотонных переходов с нижнего колебательного уровня молекулы в соответствии с правилом Франка—Кондона диссоциационная ширина уровня E_N , $\Gamma_{NN'}(\omega)$, имеет

максимум в окрестности точного резонанса $\omega \sim \omega_{res} \equiv \omega_{res}^{(1)} = U(R_e) - E_N$. В этих же условиях дисперсионная зависимость штарковского сдвига уровня E_N , $-\alpha_{NN}(\omega)\epsilon_0^2/4$, имеет вид, подобный производной от $\Gamma_{NN'}(\omega)$ и, следовательно, в окрестности ω_{res} $|\alpha_{NN}(\omega)|\epsilon_0^2/4 \ll \Gamma_{NN'}(\omega)$ [17, 18]. Напротив, вдали от ω_{res} есть область, где сдвиг уровня относительно велик, и $|\alpha_{NN}(\omega)|\epsilon_0^2/4 \gg \Gamma_{NN'}(\omega)$ [12, 13]. В случае многофотонной диссоциации молекулы ($k \geq 2$) амплитуды вероятности рамановских переходов по-прежнему имеют второй порядок по напряженности поля, в то время как компоненты тензора диссоциационных ширин пропорциональны напряженности поля в степени $2k$, и, следовательно, при этом, как правило, $|\alpha_{NN}(\omega)|\epsilon_0^2/4 \gg \Gamma_{NN'}(\omega)$.

Следует отметить разницу между случаями коротких и длинных импульсов. Если длительность импульса мала по сравнению с обратным расстоянием между ближайшими вращательными уровнями, $\tau < 1/B_e$, где $B_e \equiv B_e^{(0)}$, то спектр излучения достаточно широк, $\Delta\omega \sim 1/\tau > B_e$, и рамановские переходы между различными вращательными уровнями могут иметь место как в сильном, так и в слабом полях. Напротив, в случае импульсов большой длительности, $\tau > 1/B_e$, спектральная ширина мала, $\Delta\omega \sim 1/\tau < B_e$, и рамановские переходы в слабом поле запрещены по закону сохранения энергии. Однако в сильном поле запрет снимается и переходы могут иметь место. Критерий сильного поля имеет вид

$$\frac{1}{4} |\alpha_{N'N}(\omega)| \epsilon_0^2 > B_e. \quad (5)$$

Качественно этот критерий достаточно универсален и не зависит от длительности импульса. Хотя при малой длительности импульса, $\tau < 1/B_e$, рамановские переходы могут иметь место и в более слабых полях, эффективность их при этом невелика. Только при выполнении условия (5) рамановские переходы становятся эффективными как при больших, так и при малых τ . Численно для основного состояния иона молекулы водорода H_2^+ условие (5) соответствует интенсивности поля $I \geq 10^{10}$ Вт·см⁻² или напряженности поля $\epsilon_0 \geq 3 \cdot 10^6$ В·см⁻¹ $\equiv \epsilon_B$, где ϵ_B — пороговое значение напряженности для проявления рассматриваемых ниже эффектов сильного поля. В правильности оценки ϵ_B нетрудно убедиться, либо аппроксимируя тензор поляризуемости $\alpha_{NN'}(\omega)$ статическим пределом его диагональной части $|\alpha_{NN}(\omega = 0)| \approx 5$ (в атомных единицах), либо оценивая $\alpha_{NN'}(\omega)$ по максимуму частотной зависимости $|\alpha_{NN}(\omega)|_{max} \approx 15$ [12, 13] при $B_e = 30$ см⁻¹ [19].

Рассматривая как слабое, так и сильное поля (по критерию (5)), будем считать, что интенсивность поля все же ограничена сверху условиями

$$|\alpha_{NN'}|\epsilon_0^2, \quad \Gamma_{NN'} \ll \omega_e, \quad (6)$$

где ω_e — частота колебательного кванта в основном терме молекулы, $\omega_e = 2297$ см⁻¹ [19]. Учитывая, что $|\alpha_{NN}(\omega)|_{max} \approx 15$ [12, 13] и $|\Gamma_{NN'}(\omega)|_{max} \approx 10$ [17, 19], находим, что условие (6) выполняется при $I \leq 10^{12}$ Вт·см⁻², что, очевидно, не противоречит условию реализации режима сильного поля (5). Условие (6) оправдывает возможность учета только переходов между вращательными подуровнями нижнего колебательного уровня основного терма молекулы без возбуждения более высоких колебательных уровней. Это приближение отражено явно в уравнениях (2), в правой части которых отсутствует суммирование по колебательным состояниям молекулы. Область еще более сильных полей, в которой не выполняются условия (6), представляет несомненный интерес, но такое обобщение задачи выходит за рамки данной работы.

Дальнейшее упрощение уравнений (2)–(4) связано с выделением в матричных элементах дипольного момента частей, вычисленных по вращательным функциям свободной молекулы, и с предположением того, что остальные множители слабо зависят от значений вращательного квантового числа в начальном и конечном состояниях и могут быть аппроксимированы константами. В этом приближении все компоненты тензора ионизационных ширин и тензора поляризуемости характеризуются только константами β_0 и α_0 соответственно:

$$\Gamma_{NN'}^{(M)} = \beta_0 D_{NN'}^{(M)} \varepsilon_0^2, \quad \alpha_{NN'}^{(M)} = \alpha_0 D_{NN'}^{(M)}. \quad (7)$$

В случае однофотонной диссоциации коэффициенты $D_{NN'}^{(M)}$ равны

$$D_{NN}^{(M)} = \frac{N^2 - M^2}{4N^2 - 1} + \frac{(N+1)^2 - M^2}{4(N+1)^2 - 1},$$

$$D_{NN'}^{(M)} = \sqrt{\frac{(N_{max}^2 - M^2)((N_{max} - 1)^2 - M^2)}{(4N_{max}^2 - 1)(4(N_{max} - 1)^2 - 1)}} \delta_{NN' \pm 2}, \quad (8)$$

где $N_{max} = \max\{N, N'\}$. В случае трехфотонной диссоциации молекулы, естественно, выражение (7) для тензора поляризуемости $\alpha_{NN'}^{(M)}$ не меняется, а формула для тензора диссоциационных ширин принимает вид

$$\Gamma_{NN'}^{(M)} = \tilde{\beta}_0 \tilde{D}_{NN'}^{(M)} \varepsilon_0^6, \quad (9)$$

коэффициенты $\tilde{D}_{NN'}^{(M)}$ приведены в таблице. Константы α_0 , β_0 и $\tilde{\beta}_0$ в данной работе не вычисляются, а задаются феноменологически.

D_{NN+3M}	$\sqrt{\frac{(N+1)^2 - M^2}{4(N+1)^2 - 1} \frac{(N+2)^2 - M^2}{4(N+2)^2 - 1} \frac{(N+3)^2 - M^2}{4(N+3)^2 - 1}}$
D_{NN+1M}	$\sqrt{\frac{(N+1)^2 - M^2}{4(N+1)^2 - 1} \left(\frac{(N+2)^2 - M^2}{4(N+2)^2 - 1} + \frac{(N+1)^2 - M^2}{4(N+1)^2 - 1} + \frac{N^2 - M^2}{4N^2 - 1} \right)}$
D_{NN-1M}	$\sqrt{\frac{N^2 - M^2}{4N^2 - 1} \left(\frac{(N+1)^2 - M^2}{4(N+1)^2 - 1} + \frac{N^2 - M^2}{4N^2 - 1} + \frac{(N-1)^2 - M^2}{4(N-1)^2 - 1} \right)}$
D_{NN-3M}	$\sqrt{\frac{(N-1)^2 - M^2}{4(N-1)^2 - 1} \frac{(N-2)^2 - M^2}{4(N-2)^2 - 1} \frac{N^2 - M^2}{4N^2 - 1}}$

Решения системы (2), $C_N^{(M)}(t)$, могут быть использованы для нахождения зависящей от времени t плотности вероятности ориентации оси молекулы в любом заданном направлении, характеризуемом углами θ и φ сферической системы координат с осью z , параллельной вектору поляризации поля ε_0 :

$$P_N^{(M)}(t, \theta, \varphi) = \left| \sum_{N'} C_{N'}^{(M)}(t) Y_{N', M}^*(\theta, \varphi) \right|^2, \quad (10)$$

где по-прежнему квантовые числа N и M характеризуют начальное состояние молекулы. Если в начальный момент времени рассматриваемая система представляет собой

ансамбль молекул с функцией распределения $\rho_N^{(M)}$ по квантовым числам N и M , то зависящая от времени функция распределения по направлениям осей молекул ансамбля определяется как

$$P(t, \theta, \varphi) = \sum_{NM} \rho_N^{(M)} P_N^{(M)}(t, \theta, \varphi) = \sum_{NM} \rho_N^{(M)} \left| \sum_{N'} C_{N'M}^{(M)}(t) Y_{N'M}^*(\theta, \varphi) \right|^2. \quad (11)$$

Аналогично (11), используя решения системы уравнений (2), можно найти и угловую функцию распределения разлетающихся продуктов диссоциации ансамбля молекул:

$$P_{fr}(\theta, \varphi) = \sum_{NM} \rho_N^{(M)} \int dE \left| \sum_{N'} C_{EN'}^{(M)}(T) Y_{N'M}^*(\theta, \varphi) \right|^2. \quad (12)$$

Здесь $C_{EN}^{(M)}(t)$ — амплитуды вероятности нахождения молекулы в момент времени t в состояниях непрерывного спектра разлетного термина с энергией E и квантовыми числами момента и его проекции N и M :

$$C_{EN}^{(M)}(t) = -i \int_0^t dt' \sum_{N'} \exp \{ i (E - E_{N'} - \omega) t' \} \left(-\frac{d\epsilon_0}{2} \right)_{ENM;N'M}^{(k)} C_{N'M}(t'), \quad (13)$$

$(-d\epsilon_0/2)_{ENM;N'M}^{(k)}$ — k -фотонный матричный элемент дипольного перехода из состояния основного термина $|g, v = 1, N', M\rangle$ в состояние континуума $|u, E, N, M\rangle$; момент времени T в аргументе $C_{EN}^{(M)}$ в правой части уравнения (12) — это момент окончания импульса.

3. КВАЗИЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ВРАЩАТЕЛЬНЫЕ СОСТОЯНИЯ МОЛЕКУЛЫ И ЭФФЕКТЫ ВЫСТРАИВАНИЯ ПРИ АДИАБАТИЧЕСКОМ ВКЛЮЧЕНИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

При постоянной, не зависящей от времени огибающей поля $f(t) \equiv 1$ система уравнений (2) преобразуется к системе уравнений с постоянными коэффициентами для функций $A_N(t) = \exp(-iE_N t) C_N(t)$:

$$i\dot{A}_N(t) - E_N A_N(t) = \sum_{N'} A_{N'}(t) \left(-\frac{1}{4} \alpha_{NN'} \epsilon_0^2 - \frac{i}{2} \sum_k \Gamma_{NN'} \right), \quad (14)$$

которая, очевидно, имеет решения вида $A_N(t) = \exp(-i\gamma t) a_N$, где $a_N = \text{const}$, γ — комплексные квазиэнергии системы. Уравнения для коэффициентов a_N имеют вид

$$\left(\gamma - E_N + \frac{\alpha_0 + 2i\beta_0}{4} \epsilon_0^2 D_{N,N} \right) a_N = -\frac{\alpha_0 + 2i\beta_0}{4} \epsilon_0^2 (D_{N,N+2} a_{N+2} + D_{N,N-2} a_{N-2}), \quad (15)$$

где для тензоров поляризуемости и ионизационных ширин использованы приближенные формулы (7). Предполагается, что открыт канал однофотонной диссоциации; и в этом случае константы $D_{N,N'}$ определены уравнениями (8).

Как было отмечено во Введении, в случае однофотонной диссоциации молекулы соотношение между константами α_0 и β_0 зависит от частоты внешнего поля. При $\alpha_0 \ll \beta_0$ возмущение уровней молекулы в поле в основном определяется диссоциационным уширением, и этот случай был подробно исследован в нашей предыдущей работе [7]. В данной работе этот случай не рассматривается, так как при сильном диссоциационном уширении уровней заметного выстраивания молекул в сильном поле не происходит. С этой точки зрения значительно более интересен противоположный случай, когда возмущение вращательных уровней молекулы за счет прямых двухфотонных рамановских переходов значительно превышает их диссоциационное уширение, $|\alpha_{NN'}^{(M)}| \gg |\Gamma_{NN'}^{(M)}|$ или $\alpha_0 \gg \beta_0(\beta_0)$. При этом уравнения (15) оказываются эквивалентными уравнениям для коэффициентов разложения сферической вытянутой угловой функции первого рода по сферическим гармоникам [8, 9, 20].

Решения системы уравнений (15) определяют как коэффициенты разложения a_N квазиэнергетических волновых функций Ψ_γ по вращательным состояниям свободной молекулы, так и зависящие от поля квазиэнергии системы γ . Действительные и мнимые части квазиэнергий определяют положения и ширины квазиэнергетических уровней. Хотя квазиэнергетические состояния и представляют собой суперпозиции вращательных состояний свободной молекулы с разными N , тем не менее каждое из квазиэнергетических состояний удобно характеризовать вращательным квантовым числом N_0 того уровня свободной молекулы (E_{N_0}), в который переходит данная квазиэнергия $\gamma_{N_0}(\epsilon_0)$ при формальном устремлении напряженности поля к нулю, $\epsilon_0 \rightarrow 0$. Ценность и целесообразность решения задачи о нахождении квазиэнергий и квазиэнергетических волновых функций молекулы определяется тем, что при достаточно медленном (адиабатическом) включении поля, т. е. при достаточно большой длительности импульса (оценки см. ниже), система все время остается в квазиэнергетическом состоянии, удовлетворяющем заданному начальному условию, и ее характеристики в любой момент времени определяются именно параметрами этого квазиэнергетического состояния, в котором только следует заменить ϵ_0 на слабо зависящую от времени огибающую светового импульса $\epsilon_0 f(t)$. Иными словами, в адиабатическом приближении замена параметрической зависимости γ и a_N от ϵ_0 на зависимость от $\epsilon_0 f(t)$ обеспечивает решение начальной задачи, т. е. нахождение решения уравнения Шредингера $\Psi(t) = \Psi_\gamma[\epsilon_0 f(t)]$, удовлетворяющего начальным условиям $\gamma[\epsilon_0 f(t)] \rightarrow E_{N_0}$ и $\Psi_\gamma \rightarrow |N_0, M_{N_0}\rangle$ при $t \rightarrow -\infty$.

Если система находится в квазиэнергетическом состоянии Ψ_γ , то, в частности, по формуле (10) может быть определена и плотность вероятности $P^{(\gamma)}$ ориентации оси молекулы в этом состоянии:

$$P^{(\gamma, M)}(t, \theta, \varphi) = \left| \sum_N a_N^{(\gamma, M)}[\epsilon_0 f(t)] \exp\{-i(E_N + \gamma)t\} Y_{NM}^*(\theta, \varphi) \right|^2. \quad (16)$$

При адиабатическом включении взаимодействия квазиэнергия γ и соответствующие коэффициенты $a_N^{(\gamma, M)}$ в уравнении (16) выбираются из числа решений уравнений (15) и начальных условий $\gamma[\epsilon_0 f(t)] \rightarrow E_{N_0}$ и $\Psi_\gamma \rightarrow |N_0, M_{N_0}\rangle$ при $t \rightarrow -\infty$. Предполагая, что выполнены условия адиабатичности и, кроме того, что $|\alpha_{NN'}^{(M)}| \gg |\Gamma_{NN'}^{(M)}|$ ($\alpha_0 \gg \beta_0$) и $\Gamma_{NN'}^{(M)} T \ll 1$, решим уравнения (15) и исследуем динамику выстраивания ансамбля молекул, возбуждаемых полем в квазиэнергетические состояния Ψ_γ .

Предположим, что, как обычно, объектом исследования является равновесный молекулярный газ при комнатной температуре. В этих условиях заселенными оказываются

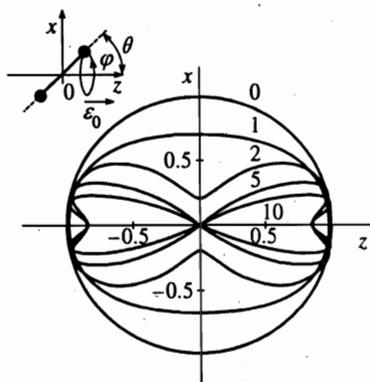


Рис. 1

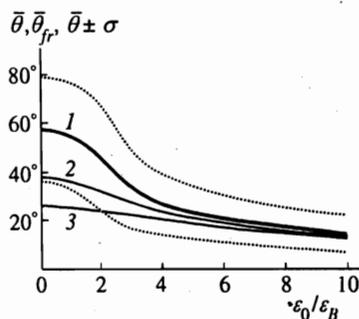


Рис. 2

Рис. 1. Угловое распределение осей ансамбля молекул в поле излучения, возникающее в результате адиабатического включения взаимодействия; цифрами указаны значения напряженности поля ϵ_0 в единицах ϵ_B

Рис. 2. Средний угол между осью молекулы и напряженностью поля $\bar{\theta}(\epsilon_0)$ при адиабатическом включении (кривая 1) и средний угол разлета фрагментов $\bar{\theta}_{fr}(\epsilon_0)$ при однофотонной (кривая 2) и трехфотонной (кривая 3) диссоциации; точечные кривые — $\bar{\theta}(\epsilon_0) \pm \sigma(\epsilon_0)$

ся только вращательные состояния молекул с малыми N , а в случае ортомодификации молекулярного иона H_2^+ — только с $N = 1$, причем все три подуровня с $M = 1, 0$ и -1 равно заселены, $\rho_1^{(M)} = 1/3$. В соответствии с уравнением (11) функция распределения по направлениям осей такого ансамбля молекул имеет вид

$$P(t, \theta, \varphi) = \frac{1}{3} \left[P_1^{(1)}(t, \theta, \varphi) + P_1^{(0)}(t, \theta, \varphi) + P_1^{(-1)}(t, \theta, \varphi) \right], \quad (17)$$

где функции $P_1^{(M)}(t, \theta, \varphi)$ должны быть найдены из уравнений (16). При $t \rightarrow -\infty$ из уравнения (17) следует $P(t, \theta, \varphi)|_{t \rightarrow -\infty} = \text{const} = 1/4\pi$, что явно подтверждает изотропность распределения направлений осей молекул в невозмущенном состоянии рассматриваемого ансамбля.

На рис. 1 представлена функция распределения направлений осей $P(\theta)$ (17) рассматриваемого ансамбля молекул после адиабатического включения взаимодействия (т. е. при $t = 0$, когда поле в импульсе достигло своего максимального значения), рассчитанная для нескольких значений пиковой напряженности поля, $\epsilon_0/\epsilon_B = 0, 1, 2, 5, 10$. Заметим, что в силу аксиальной симметрии функция распределения P не зависит от азимутального угла φ (в плоскости перпендикулярной ϵ_0). Как видно на рисунке, с ростом поля происходит сужение функции распределения $P(\theta)$ и ее локализация в области малых θ и $\pi - \theta$, т. е. в области направлений близких к направлению поляризации поля. Помимо этого в сильном поле возникает также провал функции распределения непосредственно в направлениях $\theta = 0$ и $\theta = \pi$. С ростом напряженности поля этот провал становится все более заметен.

Найденная функция распределения $P(\theta)$ может быть использована для вычисления средних величин, например среднего угла между осью молекулы и направлением

поляризации поля $\bar{\theta}$ и его квантовой дисперсии $\sigma = [\bar{\theta}^2 - (\bar{\theta})^2]^{1/2}$, где

$$\bar{\theta}^n = \frac{\int_0^{\pi/2} \theta^n P(\theta) \sin \theta d\theta}{\int_0^{\pi/2} P(\theta) \sin \theta d\theta}. \quad (18)$$

Заметим, что интегрирование в формуле (18) проводится от 0 до $\pi/2$, а не от 0 до π , так как положения молекулы с направлением оси под углами θ и $\pi - \theta$ по отношению к ϵ_0 считаются эквивалентными. Интересно также отметить, что в отсутствие поля (при $P = \text{const}$) $\bar{\theta} = 1$ рад, а $\sigma \approx 0.4$ рад, причем в этом случае данные значения $\bar{\theta}$ и σ не зависят от выбора направления оси квантования.

На рис. 2 приведены зависимости среднего угла $\bar{\theta}$, а также величин $\bar{\theta} \pm \sigma$ от пикового значения амплитуды напряженности поля в импульсе ϵ_0 при адиабатическом включении взаимодействия. Средний угол $\bar{\theta}(\epsilon_0)$ с ростом поля уменьшается и в пределе сильного поля выходит на постоянный уровень всего лишь в несколько градусов. При этом относительное среднеквадратичное отклонение угла θ от его среднего значения остается более или менее постоянным, $\sigma(\epsilon_0)/\bar{\theta}(\epsilon_0) \approx 40\%$. Следовательно, в сильном поле и средний угол между осями молекул и направлением ϵ_0 , и его среднеквадратичное отклонение σ значительно уменьшаются по сравнению с аналогичными величинами в случае слабого поля, что однозначно указывает на выстраивание осей молекул вдоль направления поляризации сильного светового поля.

Выстраивание молекул вдоль направления поляризации сильного поля может в значительной мере определять угловую направленность разлета фрагментов молекулы после ее диссоциации. Конкурирующим механизмом сужения диаграммы направленности разлета фрагментов молекулы может служить сам процесс фотодиссоциации. Как хорошо известно [19, 5, 21], даже в слабом поле и при изотропном распределении направлений осей молекул вычисленная в первом порядке теории возмущений диаграмма направленности разлета фрагментов, образующихся при однофотонной диссоциации, определяется фактором $\cos^2 \theta_{fr}$, где θ_{fr} — угол между направлением вылета фрагментов и вектором напряженности поля ϵ_0 . В случае трехфотонной диссоциации соответствующий фактор равен $\cos^6 \theta_{fr}$, и это уже весьма узконаправленная функция.

В рамках рассматриваемой теоретической модели с помощью формул (13) и (14) для случаев одно- и трехфотонной диссоциации была вычислена функция распределения фрагментов молекулы по направлениям вылета $P(\theta_{fr})$, а также средний угол вылета $\bar{\theta}_{fr}$, определяемый аналогично (18). Расчет был выполнен в рамках используемого в данном разделе адиабатического приближения. Рассчитанная зависимость среднего угла разлета от пикового значения напряженности поля в импульсе ϵ_0 представлена на рис. 2. Как видно на рисунке, средний угол разлета фрагментов молекулы $\bar{\theta}_{fr}(\epsilon_0)$ всегда меньше, чем средний угол $\bar{\theta}(\epsilon_0)$ между осями недиссоциированных молекул и ϵ_0 . В случае одно- и трехфотонной ионизации в пределе слабого поля $\bar{\theta}_{fr} \approx 2\bar{\theta}/3$ и $\bar{\theta}_{fr} = 0.45\bar{\theta}$ соответственно. В сильном поле в обоих случаях $\bar{\theta}_{fr} \approx \bar{\theta}$. По существу этот результат свидетельствует о смене механизма сужения диаграммы направленности разлета продуктов диссоциации по мере увеличения поля. В слабом поле распределение осей молекул по углам θ почти изотропно, и сужение диаграммы направленности разлета продуктов диссоциации возникает только за счет самого процесса диссоциации, т. е. за счет перехода в континуум. В сильном поле доминирующим механизмом становится выстраивание недиссоциированных молекул вдоль поля. При этом степень направленности разлета

продуктов диссоциации практически совпадает со степенью ориентированности осей молекул.

4. РЕШЕНИЕ НАЧАЛЬНОЙ ЗАДАЧИ И ЭФФЕКТЫ ВЫСТРАИВАНИЯ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ИМПУЛЬСОВ РАЗЛИЧНОЙ ФОРМЫ

4.1. Прямоугольный импульс

Рассмотрим сначала часто используемую модель прямоугольного импульса, т. е. модель мгновенного включения и выключения взаимодействия. Решая уравнения (2), (4) и принимая, как и прежде, что в начальный момент времени ансамбль молекул характеризуется изотропной функцией распределения осей молекул по направлениям, по формулам (11) и (18) находим зависящий от времени средний угол $\bar{\theta}(t)$ между осью молекулы и направлением поляризации поля, а также его квантовую дисперсию $\sigma(t)$. На рис. 3 изображены функции $\bar{\theta}(t)$ и $\bar{\theta}(t) \pm \sigma(t)$, рассчитанные для прямоугольного импульса длительностью $T = 5T_B$ (где $T_B = 1/B_e$) при величине пиковой напряженности поля, в семь раз превышающей пороговое значение для возникновения эффектов сильного поля, $\epsilon_0 = 7\epsilon_B$ (см. уравнение (5) для определения ϵ_B). Как видно на рисунке, средний угол $\bar{\theta}(t)$ совершает сложные негармонические, но периодические осцилляции между начальным значением $\bar{\theta}(0) = 1 \text{ рад} \approx 57^\circ$ и минимальным значением $\approx 27^\circ$ с частотами равными разностям заселенных квазиэнергетических состояний. Разлагая функцию $\bar{\theta}(t)$ в ряд (интеграл) Фурье, находим, что в спектре периодической зависимости $\bar{\theta}(t)$ представлены осцилляции с частотами равными разностям квазиэнергий тех квазиэнергетических состояний молекулы, которые заселяются в начальный момент времени при мгновенном включении взаимодействия. Однако большая величина квантовой дисперсии угла θ , заметно превышающая амплитуду осцилляций среднего угла, может сделать наблюдение этих осцилляций весьма затруднительным. Отметим, что обнаруженная большая величина квантовой дисперсии угла θ делает далеко не очевидной также и возможность описания вращений молекулы в поле с помощью классической теории [12, 13], в рамках которой зависимость $\bar{\theta}(t)$ — строго детерминированная функция.

Ввиду того что диссоциация молекулы (по предположению, медленная, $\Gamma_{M,M}(T) \ll 1$) происходит в течение всего времени взаимодействия с полем, в зависимости от времени среднего угла вылета продуктов распада молекулы $\bar{\theta}_{fr}(t)$ осцилляции сглаживаются с ростом t , что ясно видно на рис. 3.

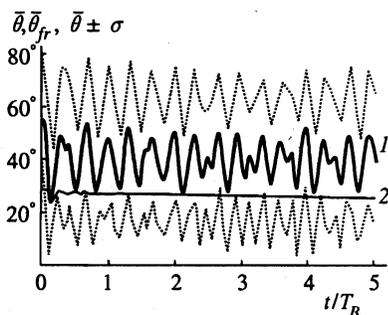


Рис. 3. Зависимость от времени среднего угла $\bar{\theta}(t)$ между осью молекул и напряженностью поля (кривая 1), а также среднего угла $\bar{\theta}_{fr}(t)$ разлета фрагментов при однофотонной диссоциации (кривая 2) в режиме мгновенного включения взаимодействия при $\epsilon_0 = 10\epsilon_B$; точечные кривые — $\bar{\theta}(t) \pm \sigma(t)$

4.2. Гауссов импульс

Модель мгновенного включения взаимодействия привлекательна исключительно своей простотой. Она не соответствует форме огибающей реальных лазерных импульсов, которая в наилучшей степени аппроксимируется гауссовой функцией $f(t) = \exp[-(t/T)^2]$. При достаточно большой длительности импульса T решение задачи должно соответствовать модели адиабатического включения, рассмотренной в предыдущем разделе. Однако при значениях T , сопоставимых с $T_B = 1/B_e$, отклонения от адиабатичности могут быть заметными. На языке квазиэнергетических функций отклонение от адиабатичности означает, что в процессе включения поля на переднем фронте импульса происходит заселение нескольких квазиэнергетических состояний молекулы в поле, а не только одного, как в адиабатическом случае. Решая уравнения для зависящих от времени коэффициентов разложения волновой функции молекулы в поле гауссова импульса, можно убедиться, что параметром адиабатичности является величина

$$n_0 = \frac{(6 + 4N_0)B_e T}{\pi} \left[\ln \left(\frac{|\alpha_0 + 2i\beta_0|\varepsilon_0^2}{(6 + 4N_0)B_e} \right) \right]^{-1/4}, \quad (19)$$

интерпретируемая как число осцилляций функций типа $\theta(t)$ на переднем фронте гауссова импульса. При $n_0 < 1$ за время включения на переднем фронте не успевают произойти ни одной осцилляции $\bar{\theta}(t)$. В этом случае включение взаимодействия является резким и скорее напоминает мгновенное включение. При этом в процессе включения взаимодействия заселяется много квазиэнергетических состояний молекулы. Напротив, при $n_0 \gg 1$ время включения взаимодействия велико, и за это время происходит много осцилляций функции $\bar{\theta}(t)$, но амплитуда их крайне мала, и процесс включения близок к адиабатическому. Эти закономерности характеризуются результатами вычислений, представленными на рис. 4, где изображены функции $\bar{\theta}(t)$ и $\bar{\theta}(t) \pm \sigma(t)$, рассчитанные в рамках той же модели, что и во всех предыдущих расчетах, но для гауссова импульса длительностью $T = 0.1T_B$, T_B и $5T_B$ при величине пиковой напряженности поля $\varepsilon_0 = 10\varepsilon_B$. В случае $T = 5T_B$, согласно (19), $n_0 \approx 8$, т.е. импульс включается достаточно плавно, практически адиабатически. Средний угол $\bar{\theta}(t)$ с течением времени t уменьшается до минимального значения, достигаемого при $t = 0$, т.е. в максимуме зависящей от времени амплитуды поля $\varepsilon_0 f(t)$. При малых n_0 отклонения от адиабатичности значительны. Как в коротком, так и в длинном импульсе квантовая дисперсия σ превышает амплитуду осцилляций среднего угла $\bar{\theta}(t)$.

В отличие от импульса с прямоугольной огибающей, в гауссовом импульсе диссоциация молекул в основном происходит в области максимума поля $t = 0$. На рис. 5 приведены зависимости от напряженности поля среднего за импульс угла осей ансамбля молекул в середине импульса и средних углов разлета продуктов фотодиссоциации для одно- и трехфотонного распада молекул ансамбля для нескольких длительностей импульса. Для очень коротких импульсов, $n_0 \ll 1$, мало отличие от теории возмущений. При очень длинных импульсах, $n_0 \gg 1$, мало отличие от модели адиабатического включения. При этом угловое распределение оси молекулы в середине импульса и угловые распределения разлета фрагментов молекулы при однофотонном и трехфотонном распаде практически совпадают с соответствующими распределениями при адиабатическом включении поля. Для достаточно длительных импульсов, $n_0 \geq 1$, в зависимостях $\bar{\theta}(\varepsilon_0)$, $\bar{\theta}_{fr}(\varepsilon_0)$, $\theta_{fr}^{(3)}(\varepsilon_0)$ можно выделить две области. Область относительно слабых полей, когда свойства углового распределения фрагментов определяются ориентирующе-

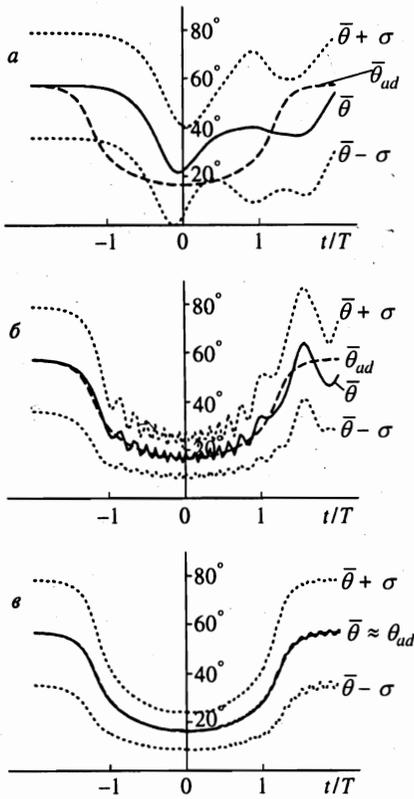


Рис. 4. Зависимости от времени среднего угла $\bar{\theta}(t)$ между осью молекул и напряженностью поля в случае гауссова импульса с пиковой напряженностью $\varepsilon_0 = 10\varepsilon_B$ и длительностью импульса $T = 0.1T_B$ (а), $T = T_B$ (б) и $T = 5T_B$ (в); точечные кривые — $\bar{\theta}(t) \pm \sigma(t)$; штриховые — зависимости $\bar{\theta}(t)$ в модели адиабатического включения взаимодействия; $\bar{\theta}_{ad}(t)$ — средний угол между напряженностью поля и осью молекул в квазиэнергетическом состоянии с адиабатически медленно изменяющейся амплитудой поля $\varepsilon_0(t)$

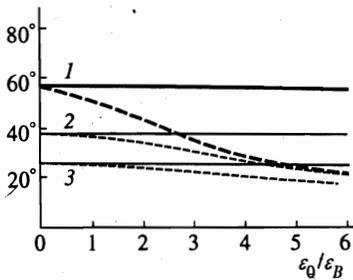


Рис. 5. Рассчитанные для гауссова импульса при $t = 0$ зависимости от пиковой напряженности поля $\varepsilon_{max} = \varepsilon_0(t = 0)$ среднего угла $\bar{\theta}(t)$ между осью молекулы и направлением напряженности (1) и среднего угла разлета фрагментов однофотонной (2) и трехфотонной (3) диссоциации в случаях коротких (сплошные линии) и длинных (штриховые) импульсов, для которых, соответственно, $n_0 \ll 1$ и $n_0 \gg 1$

щими свойствами фотоперехода в непрерывный спектр неустойчивого терма, и область сильных полей, когда угловое распределение фрагментов совпадает с угловым распределением осей молекул ансамбля. При этом $\bar{\theta}_{fr}(E) \approx \bar{\theta}(F)$ (рис. 5). Заметим, что при прочих равных условиях с ростом доли распавшихся молекул за импульс ΓT угловое распределение фрагментов по углам разлета уширяется.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основным результатом работы представляется вывод о возможности значительного выстраивания молекул вдоль направления поляризации поля и формулировка соответствующих условий. Показано, что выстраивание может быть значительным только при выполнении условия адиабатичности включения поля, т. е. при достаточно большой длительности импульса с гладкой огибающей. В этом случае выстраивание максимально в максимуме поля. Вторым важным условием выстраивания является относительная малость диссоциационного уширения вращательных уровней молекулы по сравнению с их возмущением за счет прямых двухфотонных рамановских переходов.

Второй важный результат работы относится к угловому распределению продуктов диссоциации молекулы. Показано, что сужение диаграммы направленности разлета и ее ориентирование в направлении поляризации поля могут определяться двумя факторами: ориентацией осей молекул вдоль направления сильного поля и самим переходом из связанного состояния молекулы в континуум неустойчивого терма. Если не выполнены сформулированные выше условия выстраивания молекул в связанном состоянии, то направленность разлета продуктов диссоциации молекул может определяться только свойствами самого перехода в континуум. В частности, направленность углового распределения фрагментов вдоль поля увеличивается с ростом степени многофотонности перехода в разлетный терм. Если же сильное поле удовлетворяет условиям значительного выстраивания осей молекул в их связанном состоянии, то угловое распределение продуктов диссоциации в основном повторяет угловое распределение осей молекул.

Полученные результаты могут быть качественно сопоставлены с экспериментальными данными [2]. Так, например, в условиях эксперимента [2] длительность импульса была мала, так что $n_0 \leq 1$ (Cl_2 , $T \approx 100$ фс, $B \approx 1.7 \text{ см}^{-1}$, $\alpha \approx 30$ ат. ед.). Поэтому, на наш взгляд, направленность вдоль поля углового распределения продуктов диссоциации молекул определялась только ориентирующими свойствами многофотонного перехода в фотоионизационный континуум с образованием молекулярного иона и последующим переходом в фотодиссоциационный континуум с распадом молекул на фрагменты. При этом выстраивание оси молекулы и оси молекулярного иона за счет переходов рамановского типа до переходов в состояния непрерывного спектра было мало. Об этом свидетельствуют зависимости выстраивания от длительности импульса, интенсивности поля и длины волны. Согласно данным работы [2], изменения длительности импульса и интенсивности поля слабо влияли на угловое распределение разлета фрагментов диссоциировавших молекул, а увеличение длины волны вызывало сужение углового распределения. Последнее прямо указывает на определяющее влияние роста степени многофотонности на угловое распределение фрагментов.

Повторим, что наше рассмотрение ограничено областью не слишком сильных полей (4). Выход за рамки этих ограничений требует учета возможности возбуждения колебаний молекулы, что значительно усложняет задачу.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 99-02-18034).

Литература

1. A. Zavriyev, P. H. Bucksbaum, H. G. Muller, and D. W. Schumacher, *Phys. Rev. A* **42**, 5500 (1990).
2. D. Normand, S. Dobosz, M. Lezius, P. D'Oliveira, and M. Schmidt, in *Multiphoton Processes, 1996*, ed. by P. Lambropoulos and H. Walther, IOP, Bristol (1997), p. 287.
3. В. П. Макаров, М. В. Федоров, *ЖЭТФ* **70**, 1185 (1976).
4. М. В. Федоров, *ЖЭТФ* **73**, 134 (1977).
5. A. D. Bandrauk and G. Turcott, *J. Phys. Chem.* **87**, 5098 (1983).
6. A. D. Bandrauk, J. M. Gauthier, and E. Aunabel, *Phys. Rev. A* **48**, 2145 (1993).
7. A. I. Andriushin and M. V. Fedorov, *Laser Phys.* **7**, 280 (1996).
8. Б. А. Зон, Б. Г. Кацнельсон, *ЖЭТФ* **69**, 1166 (1975).
9. V. Friedrich and D. Herschbach, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 4623 (1995).
10. E. Charon, A. Giusti-Suzor, and F. H. Mies, *Phys. Rev. A* **49**, R641 (1994).
11. A. Giusti-Suzor, F. H. Mies, L. F. DiMauro, E. Charron, and B. Yang, *J. Phys. B* **28**, 309 (1995).
12. М. Е. Сухарев, В. Е. Крайнов, *ЖЭТФ* **113**, 573 (1998).
13. Б. А. Зон, частное сообщение (1999).
14. G. H. Dunn, *Phys. Rev.* **172**, 1 (1968).
15. А. А. Радциг, Б. М. Смирнов, *Справочник по атомной и молекулярной физике*, Атомиздат, Москва (1980).
16. M. V. Fedorov and A. E. Kazakov, *Progr. Quant. Electr.* **13**, 1 (1989).
17. J. M. Schulman and R. Detrano, *J. Chem. Phys.* **62**, 2111 (1975).
18. А. В. Гольцов, И. И. Тугов, *Труды ФИАН* **146**, 76 (1984).
19. N. Zare, *Angular Momentum. Understanding Spatial Aspects in Chemistry and Physics*, Wiley, New York (1988).
20. М. Абрамовиц, И. А. Стиган, *Справочник по специальным функциям*, Наука, Москва (1979).
21. S. J. Singer, K. F. Freed, and Y. B. Band, *J. Chem. Phys.* **79**, 6060 (1983).