

Институт общей физики Российской академии наук

На правах рукописи

УДК 621.375.826:539

РГБ ОД

Сухарев Максим Евгеньевич

19 ИЮН 2000

**Взаимодействие лазерного излучения
с двухатомными молекулами и
молекулярными ионами**

(01.04.21 – лазерная физика)

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

МОСКВА 2000



Работа выполнена в Институте общей физики Российской академии наук.

Научные руководители –

доктор физико-математических наук, профессор

Крайнов Владимир Павлович,

доктор физико-математических наук

Федоров Михаил Владимирович.

Официальные оппоненты:

– доктор физико-математических наук, профессор

Бирюков Александр Сергеевич,

– доктор физико-математических наук, профессор

Попов Александр Михайлович.

Ведущая организация – Московский Инженерно-Физический Институт
(технический университет), кафедра теоретической ядерной физики.

Защита состоится 29 мая 2000 г. в 15.00 часов на заседании Диссертационного совета К.003.49.02 Института Общей Физики РАН по адресу: 117942 Москва, ул. Вавилова, 38.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИОФАН.

Автореферат разослан 20 апреля 2000 г.

Ученый секретарь Диссертационного совета

К.003.49.02

К.Ф.-М.Н.

Воляк Т.Б.

ВЗ43.4,03

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Как квантовый объект молекула много сложнее атома. Поэтому взаимодействие лазерного излучения с молекулами гораздо более многообразно. И дело не только в том, что молекула имеет больше электронов и не имеет той центральной симметрии, которой обладают атомы. Молекула в дополнение к электронным степеням свободы обладает принципиально новыми степенями свободы – колебательными (ядерное движение) и вращательными, существенно усложняющими ее энергетический спектр. Именно взаимодействие такой сложной системы с лазерным излучением дает нам необходимую информацию о внутреннем строении молекул. Электрические свойства молекул являются важными характеристиками строения вещества. Изучение электрических свойств позволяет установить закономерности, связывающие эти свойства со строением молекул. Знание электрических свойств необходимо для понимания явлений, происходящих при помещении молекул во внешнее электрическое поле, и при изучении межмолекулярного взаимодействия.

В силу сложности электронного строения молекул теоретические методы большей частью относятся к численному моделированию процессов распада молекул во внешнем поле. Однако, в ряде работ удалось выявить

качественные особенности распада молекул на примере двухатомных молекул водорода и дейтерия. Тем не менее, остается незакрытым еще достаточно большое количество вопросов. Например, нет аналитической теории ионизации молекул и молекулярных ионов, хотя существует ряд качественных соображений на этот счет, не ясен до конца процесс ориентации молекул и молекулярных ионов, и главное, нет полной ясности относительно вопроса применимости классической механики к данной проблеме.

Таким образом, актуальность темы связана с необходимостью значительно дополнить, а в ряде случаев, существенно переработать современную теорию взаимодействия молекул и молекулярных ионов с лазерным полем.

Цель данной работы заключалась в выяснении и теоретическом описании основных механизмов распада двухатомных молекул в лазерном поле.

Научная новизна и положения, выносимые на защиту:

1. максимум факторов Франка – Кондона для ионизации нейтральных двухатомных молекул водорода и дейтерия с увеличением напряженности внешнего лазерного поля сдвигается в сторону больших колебательных энергий;
2. феноменологически предложена аналитическая формула для эффективного диссоциативного потенциала двухатом-

ного молекулярного иона с учетом неадиабатических переходов валентного электрона и его локализации около одного из ядер;

3. рассчитанные на основе вычисленных факторов Франка – Кондона и аналитической формы эффективного диссоциативного потенциала распределения продуктов диссоциации для молекулярного иона водорода и дейтерия хорошо согласуются с экспериментальными данными;
4. описан процесс ориентации молекул и молекулярных ионов во внешнем поле, как в рамках классической механики, так и с точки зрения квантовой теории в приближении жесткого ротатора.

Практическая ценность работы

Области применения знаний о взаимодействии молекул с лазерным полем помимо очевидного фундаментального значения имеют, несомненно, и прикладной характер. Фокусировка нейтральных молекул и создание на их основе квантовых молекулярных нитей и точек требует от нас полного понимания процессов ориентации и диссоциации молекул и молекулярных ионов во внешнем лазерном поле. Предложенная теоретическая работа может быть полезна при интерпретации и понимании процессов взаимодействия лазерного излучения с молекулами и молекулярными ионами. Кроме того, предложенная теория динамики молекул во внешнем поле полезна также для проведения численных экспериментов и расчетов по данной

тематике.

Апробация работы и публикации

Основные результаты диссертации опубликованы в 7 научных работах и докладывались на международных конференциях “Laser Physics’96” (г. Москва, июль 1996), “Laser Physics’98” (г. Берлин, июль 1998), “Laser Physics’99” (г. Будапешт, июль 1999, after-deadline poster), а также на общероссийских конференциях “Фундаментальная Атомная Спектроскопия” XV (г. Звенигород, декабрь 1997) и XVI (г. Москва, декабрь 1998). Кроме того большая часть результатов работы неоднократно обсуждалась на семинарах по “Физике многофотонных процессов” (ИОФ РАН, рук. профессор Н. Б. Делоне) и в НИИЯФ МГУ. Список публикаций приведен в конце реферата.

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из 5 глав, заключения, списка цитируемой литературы и отдельного списка опубликованных работ, в которых содержатся основные результаты диссертации. Общий объем диссертации – 88 страниц, включая 24 рисунка. В конце каждой главы кратко сформулированы основные результаты данной главы.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе дается обзор литературы по современному состоянию теории взаимодействия лазерного излучения с двухатомными молекулами и их ионами, а также обосновыва-

ется актуальность диссертации, формулируется цель работы и положения, выносимые на защиту.

Вторая глава посвящена вычислению факторов Франка – Кондона для ионизации двухатомных молекул водорода и дейтерия лазерным полем. При однократной ионизации двухатомной молекулы образовавшийся молекулярный ион, вообще говоря, находится в возбужденном состоянии (точнее сказать, в основном электронном, но в возбужденном колебательном состоянии). При этом в данной главе показано, что волновая функция основного колебательного состояния двухатомной молекулы водорода (дейтерия) практически не искажается внешним полем даже при напряженности последнего 3×10^8 В/см, однако, основной электронный терм молекулярного иона водорода (дейтерия) при такой интенсивности искажается полем настолько, что дискретные колебательные уровни исчезают и система имеет только непрерывный спектр. Вероятность обнаружить молекулярный ион водорода (дейтерия) в основном электронном состоянии и некотором колебательном состоянии с энергией E после однократной ионизации двухатомной молекулы водорода (дейтерия) внешним полем из основного электронно-колебательного состояния определяется квадратом модуля интеграла перекрытия ядерных волновых функций

$$W_E = \frac{1}{N} \left| \int \varphi_M(R) \varphi_I(R, E) dR \right|^2, \quad (1)$$

где индексы у функций под интегралом относятся к молекуле (M) и к иону молекулы (I), N – нормировочная постоянная, а переменная интегрирования R – межъядерное расстояние. Волновая функция φ_I вычислялась посредством решения стационарного уравнения Шредингера для молекулярного иона водорода, где в качестве потенциальной энергии выступал основной электронный терм молекулярного иона водорода, возмущенный внешним полем. Полученные факторы Франка – Кондона как функции колебательной энергии показывают, что с увеличением напряженности внешнего поля наиболее эффективно заселяются высоковозбужденные колебательные состояния, причем при напряженности внешнего поля равной 3×10^8 В/см заселяются также и состояния непрерывного спектра, что приводит к последующей диссоциации молекулярного иона. Кроме того, полученные факторы имеют резкий обрыв при приближении к большим колебательным энергиям. Последний результат легко объяснить следующим образом. Факторы Франка – Кондона (1) есть интеграл перекрытия между волновой ядерной функцией основного состояния молекулы водорода (дейтерия) и некоторой ядерной волновой функцией основного (но искаженного внешним полем) состояния молекулярного иона водорода (дейтерия). Подынтегральная функция в (1) в основном сосредоточена около межъядерного расстояния, которое соответствует вертикальному переходу Франка – Кондона. Однако, с увеличением колеба-

тельной энергии молекулярного иона максимум волновых функций дискретного спектра смещается в сторону больших межъядерных расстояний. В некоторый момент, когда энергия возбуждения достигает границы между дискретным и непрерывным спектрами, характер волновых функций меняется — они приближенно описываются функциями Эйри. Таким образом, интеграл (1) для таких состояний становится малым, что и объясняет поведение факторов Франка — Кондона при больших энергиях возбуждения.

Третья глава содержит анализ динамики распада молекулярного иона во внешнем поле в двухуровневом приближении. В этом приближении с учетом адиабатических электронных термов во внешнем поле и неадиабатических переходов валентного электрона между ними феноменологически выписан эффективный диссоциативный потенциал, в котором происходит движение ядерной подсистемы молекулярного иона. Показано, что движение валентного электрона (а также его локализация около одного из ядер) под действием поля для ядерной подсистемы сводится к качанию эффективного потенциала. Существуют такие моменты времени, когда потенциальный барьер открыт и молекулярный ион диссоциирует. Для молекул параметр Келдыша (в случае диссоциации он, очевидно, равен (здесь и далее используется атомная система

единиц) $\gamma = \frac{\sqrt{2\mu|E|}}{ZF_m} \omega_L$, где Z — заряд ядра, ω_L — оптиче-

ская частота, μ – приведенная ядерная масса, F_m – напряженность лазерного поля, E – энергия диссоциации) всегда много больше единицы, т. к. он прямо пропорционален корню из приведенной массы ядер, что отвечает многофотонной диссоциации.

Все сказанное выше приводит к возможности использования классической механики для анализа процесса диссоциации. Обоснованность такого подхода диктуется тем, что масса ядер много больше единицы, а ширина волновой функции ядерной подсистемы обратно пропорциональна квадратному корню из ее приведенной массы. Таким образом, для большинства случаев волновая функция ядерной подсистемы сильно локализована в пространстве, что говорит о том, что классический подход к проблеме диссоциации вполне обоснован. В данной главе рассчитаны энергетические спектры продуктов диссоциации молекулярных ионов водорода и дейтерия в рамках классической механики. В качестве потенциальной энергии использовался ранее феноменологически введенный эффективный диссоциативный потенциал. Начальные условия для классической задачи определялись из вычисленных во второй главе факторов Франка – Кондона. Полученные спектры хорошо согласуются с экспериментальными данными по распаду молекул водорода и дейтерия в поле CO_2 лазера.

Четвертая глава рассматривает процесс ориентации мо-

лекул и молекулярных ионов во внешнем электрическом поле в рамках классической механики. В предыдущих главах считалось, что молекула (молекулярный ион) выстроена вдоль вектора напряженности внешнего поля. Однако, в большинстве случаев это не так. В данной главе выясняется роль ориентации в процессе распада молекул в лазерном поле. Обсуждается роль температуры молекулярного газа в данной задаче. Показано, что для комнатной температуры влиянием последней на процесс ориентации можно пренебречь. В приближении жесткого ротатора проанализирована ориентация полярных и неполярных молекул, а также ориентация молекулярных ионов на основе классических уравнений движения Лагранжа. Обнаружено, что с ростом напряженности внешнего поля характер ориентации становится хаотическим, т.е. молекулярная ось во внешнем поле совершает хаотические колебания, причем при некоторых параметрах (а именно при равенстве частоты внешнего поля частоте малых колебаний молекулярной оси в постоянном поле) обнаружено явление диффузионного вращения, которое состоит в следующем. В среднем по времени молекулярная ось вращается без изменения направления вращения (в отличие от хаотической ориентации, где направление вращения меняется хаотическим образом), однако, существуют такие области на временной шкале, в которых вращение замедляется.

Зная потенциальную энергию, при которой происходят

движения ядерной подсистемы, и динамику ориентации молекулярного иона, возможно в рамках классической механики вычислить угловое распределение продуктов диссоциации молекулярного иона водорода. В данной главе такой расчет был проведен. Обнаружено, что именно процесс диссоциации (т.е. увеличение момента инерции системы за счет увеличения расстояния между ядрами) способствует выстраиванию молекулярного иона вдоль вектора напряженности внешнего поля. Это происходит на переднем фронте лазерного импульса (расчеты проводились для параметров излучения CO_2 лазера). Полученное угловое распределение продуктов диссоциации молекулярного иона водорода после усреднения по максвелловскому распределению по начальным скоростям температурного вращения молекулярной оси имеет максимум около нуля градусов, что и отвечает выстраиванию молекулярного иона водорода вдоль поля и, как следствие, преимущественному вылету протонов вдоль вектора напряженности внешнего поля. Кроме того, ширина полученного распределения довольно хорошо согласуется с экспериментальными данными.

В пятой главе рассматривается процесс ориентации молекул во внешнем поле в рамках квантовой механики. Если длительность лазерного импульса τ удовлетворяет соотношению

$$\tau\Omega \gg 1, \quad (2)$$

где Ω – частота разрешенных вращательных переходов, тогда

взаимодействие лазерного поля с молекулой является адиабатическим. Ясно, что для низколежащих вращательных состояний $\Omega \sim I^{-1}$ (I – момент инерции системы), следовательно, длительность лазерного импульса должна быть

$$\tau \gg I. \quad (3)$$

Например, для ряда молекул имеем

$$\begin{aligned} \text{Cl}_2 : \tau &\gg 16000 \text{ фс}, \\ \text{CO} : \tau &\gg 1400 \text{ фс}, \\ \text{HCl} : \tau &\gg 250 \text{ фс}, \\ \text{HF} : \tau &\gg 130 \text{ фс}, \\ \text{H}_2 : \tau &\gg 45 \text{ фс}. \end{aligned} \quad (4)$$

Видно, что практически для любых молекул результаты, которые получены в данной главе, легко могут быть проверены экспериментально. Когда длительность лазерного импульса удовлетворяет соотношению (3), волновая функция молекулы описывается сфероидальными гармониками, которые вытянуты вдоль поля. Максимальное выстраивание молекул во внешнем лазерном поле большой длительности наступает в момент времени, когда внешнее поле максимально. В процессе выключения поля молекулы вновь дезориентируются.

В противоположном случае малых длительностей импульса в главе 5 развита аналитическая теория, с помощью которой легко вычисляются амплитуды вращательных переходов между состояниями l_1 и l_2 :

$$\mathfrak{M}_{l_1 \rightarrow l_2} = 2\pi I_{l_1}^{(m)} I_{l_2}^{(m)} \int_{-1}^{+1} P_{l_1}^{(m)}(z) \exp\left(ib(z+c)^2\right) P_{l_2}^{(m)}(z) dz, \quad (5)$$

где $I_l^{(m)}$ – нормировочный коэффициент, $P_l^{(m)}(\cos\theta)$ – присоединенные полиномы Лежандра, $\Delta\alpha$ – разность между продольной и поперечной поляризуемостями молекулы, и введены следующие обозначения

$$b = \frac{1}{4} \sqrt{\pi} \Delta\alpha F_m^2 \tau (1 + \exp(-\gamma^2)),$$

$$c = \frac{\sqrt{2}d_0}{\Delta\alpha F_m \cosh\left(\frac{\gamma^2}{2}\right)}, \quad \gamma = \omega_L \tau,$$

а d_0 – постоянный дипольный момент молекулы (если молекула полярная).

Интеграл (5) вычисляется аналитически только для конкретных значений l_1 и l_2 , ответы при этом являются комбинациями функции ошибок от комплексного аргумента. Очевидно, что влияние постоянного дипольного момента на ориентацию молекулы во внешнем переменном лазерном поле определяется соотношением

$$c = \frac{\sqrt{2}d_0}{\Delta\alpha F_m \cosh\left(\frac{\gamma^2}{2}\right)} \geq 1, \quad (6)$$

откуда ясно, что даже для параметров титан-сапфирового лазера ($\omega_L = 0.057$ а. е., $\tau = 10$ фс) величина $\gamma = 24$. Следова-

тельно, в этом случае напряженность внешнего поля должна быть $F_m \ll 1$, откуда видно, что влиянием постоянного дипольного момента можно пренебречь даже для столь коротких импульсов.

В случае слабого поля амплитуда $M_{0 \rightarrow 0}$ стремится к 1, остальные амплитуды стремятся к нулю. Этот очевидный предел означает, что исходно, когда мы писали амплитуду $M_{0 \rightarrow 0}$, мы уже предполагали, что до включения поля молекула находилась в основном вращательном состоянии. Другой предел, предел сильного поля приводит к тому, что все амплитуды переходов стремятся к нулю. Это, в свою очередь, означает, что при сколь угодно большом поле заселено сколь угодно много вращательных состояний с бесконечно малой вероятностью, однако, сумма квадратов всех амплитуд переходов равняется, естественно, единице. Предложенная теория ориентации молекул, как для длинных импульсов, так и для коротких импульсов, не предсказывает выстраивания молекул строго по полю. В случае длинных импульсов молекулы адиабатически следуют изменению поля, в случае коротких же импульсов заселяется определенное количество вращательных состояний с разными весами, которые определяются квадратом модуля амплитуды перехода (5).

Проводилось сравнение данной теории с результатами численных расчетов. Показано, что имеется очень хорошее согласие между данной теорией и численными расчетами для

тяжелых молекул (ошибка для молекулы Cl_2 составляет 10^{-3} %). Однако, для более легких молекул различие между теорией и численным расчетом достигает 20 – 30 %.

В конце пятой главы выписаны основные формулы и уравнения для численного анализа процесса ориентации молекул во внешнем лазерном поле произвольной длительности. Отметим, что, как и в случае классической механики в рамках приближения жесткого ротатора выстраивание молекул вдоль напряженности внешнего поля отсутствует.

В заключении сформулированы основные результаты и выводы диссертационной работы:

1. Численно найдены факторы Франка – Кондона для ионизации нейтральных двухатомных молекул водорода и дейтерия для разных значений напряженности внешнего лазерного поля (Глава 2). Показано, что с увеличением напряженности внешнего поля максимум факторов Франка – Кондона смещается в сторону больших колебательных энергий.
2. Феноменологически предложена аналитическая формула для эффективного диссоциативного потенциала двухатомного молекулярного иона с учетом неадиабатических переходов валентного электрона и его локализации около одного из ядер (Глава 3). На основе эффективного диссоциативного потенциала в рамках классической механики описан

процесс диссоциации молекулярных ионов, рассчитаны энергетические спектры и угловое распределение продуктов диссоциации молекулярного иона водорода и дейтерия в длинном лазерном импульсе, которые хорошо согласуются с экспериментальными данными (Глава 3 и 4).

3. Рассмотрен процесс ориентации молекул во внешнем поле в рамках классической (Глава 4) и квантовой теорий (Глава 5) и показано, что молекулы и молекулярные ионы не выстраиваются по полю.
4. Численно рассчитан процесс ориентации молекул во внешнем поле в приближении жесткого ротатора (Глава 5).

Основные результаты диссертации

представлены в работах:

1. М.Е. Сухарев, В.П. Крайнов, *Факторы Франка-Кондона для ионизации молекул водорода и дейтерия в лазерных полях, ЖЭТФ*, т. 110, вып. 3(9) (1996), сс. 832-836.
2. Sukharev M. E., Krainov V. P., *Field-dependent Franck-Condon factors for the ionization of molecular hydrogen and deuterium*, *Laser Phys.* 7 (1997), p. 323.
3. Sukharev M. E., Krainov V. P., *Dissociation of hydrogen and deuterium molecular ions by strong low-frequency laser field*, *Laser Phys.* 7 (1997), p. 803.
4. М.Е. Сухарев, В.П. Крайнов, *Вращение и ориентация двухатомных молекул и их молекулярных ионов в сильных лазерных полях, ЖЭТФ*, т. 113, вып.2 (1998), сс.573-582
5. Sukharev M. E., and Krainov V. P., *Vibration, rotation, and dissociation of molecular ions in a strong laser field*, *J. Opt. Soc. Am. B* Vol. 15, No 8 (1998), pp. 2201 – 2205.
6. Сухарев М. Е., *Генерация гармоник молекулярным ионом*

- водорода в сильном лазерном поле, препринт ИОФАН (1999) N7.*
7. Сухарев М. Е., *Квантовая теория ориентации молекул во внешнем лазерном поле, препринт ИОФАН (1999) N8.*