

ВРАЩЕНИЕ И ОРИЕНТАЦИЯ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ И ИХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ИОНОВ В СИЛЬНЫХ ЛАЗЕРНЫХ ПОЛЯХ

М. Е. Сухарев

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

В. П. Крайнов

*Московский физико-технический институт
141700, Долгопрудный, Московская обл., Россия*

Поступила в редакцию 6 июня 1997 г.

Разработана теория классического вращения и ориентации двухатомных молекул с постоянным дипольным моментом и без него, а также их молекулярных ионов в сильных лазерных полях. Рассмотрено как постоянное воздействие поля, так и воздействие лазерного импульса конечной длительности. Найдено, при каких условиях имеет место выстраивание молекулярных осей вдоль поля, предполагаемого линейно поляризованным. Сделан вывод, что в ультракоротких лазерных импульсах молекулы интенсивно вращаются после окончания действия импульса. Обсуждается явление динамического хаоса для угловой скорости вращения в сильном лазерном поле.

1. ВВЕДЕНИЕ

Проблема вращения и ориентации молекул и молекулярных ионов в сильном переменном поле возникла сравнительно недавно при анализе экспериментов по ионизации и диссоциации молекул интенсивными полями лазерного излучения [1–3]. Разумеется, в отсутствие поля молекулы ориентированы в пространстве хаотически. Задача теоретического рассмотрения заключается в определении классической динамики вращения и осцилляций молекул, а также их ориентации во внешнем переменном поле. Эта классическая проблема является существенно нелинейной из-за возможности вращения молекул. Ее решение зависит от деталей рассматриваемой молекулярной системы и параметров лазерного излучения.

Большинство экспериментов с молекулами проводится при комнатной температуре. Характерная энергия теплового вращения двухатомной молекулы равна $kT \sim 0.025$ эВ (k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура). Даже при достаточно слабой напряженности поля лазерного излучения $F = 5 \cdot 10^7$ В/см характерное возмущение молекулярной системы имеет порядок $Fa_B \sim 0.27$ эВ, т.е. много больше тепловой энергии вращения. Следовательно, последним можно пренебречь. В таком случае движение оси молекулы будет происходить в плоскости, содержащей начальное положение этой оси и направление поляризации лазерного излучения (мы в дальнейшем предполагаем, что излучение линейно поляризовано), и, следовательно, задача является одномерной, а прецессия молекулярной оси в поле отсутствует. В случае молекулы без дипольного момента характерное возмущение имеет оценку (см. ниже формулу (1))

$\alpha F^2/4 \sim 0.03$ эВ, если взять приведенное выше значение напряженности поля лазерного излучения (поляризуемость молекулы взята равной 30 а.е., см. пример молекулы Cl_2 в разд. 6). Это сравнимо с энергией теплового вращения; однако указанная оценка соответствует случаю слабого поля. При повышении напряженности тепловым вращением опять можно пренебречь.

Межъядерное расстояние в молекулах и их ионах предполагается фиксированным, т. е. на этом этапе расчетов мы не учитываем возможности диссоциации молекул одновременно с их классическими поворотами в пространстве. Конечно, приближение замороженного межъядерного расстояния справедливо не всегда. Оно предполагает, что молекулу гораздо проще повернуть, чем растянуть. В случае слабого поля такое приближение основывается на малости вращательных энергий по сравнению с колебательными. В случае сильного поля оно основано на предположении, что характерные времена для поворота молекулярной оси гораздо меньше, чем характерные времена для процесса диссоциации. В свою очередь, медленность диссоциативного процесса обусловлена необходимостью ландау-зинеровского перехода с наинизшего электронного термина на разлетный электронный терм. Вероятность такого перехода экспоненциально мала, если поле меньше атомного значения или же если межъядерное расстояние не слишком велико, так что указанные термы не слишком близки друг другу.

Первые разделы статьи посвящены воздействию монохроматического поля излучения с постоянной амплитудой напряженности. Далее будут приведены и результаты расчетов с лазерными импульсами конечной длительности.

2. МОЛЕКУЛЫ БЕЗ ПОСТОЯННОГО ДИПОЛЬНОГО МОМЕНТА

Рассмотрим двухатомную молекулу без постоянного дипольного момента (например, с одинаковыми атомами) в поле лазерного излучения. Обозначим через θ угол между осью молекулы и направлением вектора поляризации поля. Тогда для такой системы потенциальная энергия имеет вид

$$U = -\frac{1}{2}\alpha F^2 \cos^2 \omega t \cos^2 \theta. \quad (1)$$

Здесь α — статическая дипольная поляризуемость молекулы, F — амплитуда напряженности поля лазерного излучения, ω — его частота. Указанное выражение получается во втором порядке теории возмущений по внешнему полю. Формально поляризуемость должна браться на частоте внешнего поля ω . Однако, так как эта частота практически всегда мала по сравнению с частотами электронных переходов, вносящих вклад в диагональный двухфотонный матричный элемент для поляризуемости, поляризуемость можно считать статической. Что касается зависимости от времени в (1), то она имеет смысл только в условиях низкочастотного поля, когда эта зависимость является медленной (критерий тот же, что был указан выше: частота должна быть мала по сравнению с частотами электронных переходов в молекулярной системе). В случае атома аналогичная зависимость от времени вводится в штарковский сдвиг энергии в случае, когда на атом действует лазерный импульс и нужно учесть, например, временную огибающую этого импульса. Таким образом, не возникает необходимости в усреднении выражения (1) по времени. В то же время частота ω может произвольным образом соотноситься с частотами вращения молекулярной оси (см. ниже (5)). Следовательно,

уравнение Ньютона имеет вид

$$\frac{d^2\theta}{d\tau^2} + \frac{1}{2} \left(\frac{\omega_0}{\omega} \right)^2 \cos^2 \tau \sin 2\theta = 0. \quad (2)$$

Здесь безразмерное время $\tau \equiv \omega t$ и

$$\omega_0^2 = \frac{\alpha F^2}{\mu R^2}, \quad (3)$$

где μ — приведенная масса молекулы и R — межъядерное расстояние в молекуле. Очевидно, частота ω_0 представляет собой собственную частоту малых колебаний молекулы в постоянном электрическом поле. Безусловно, она мала по сравнению с частотами электронных переходов в молекуле. При линеаризации уравнение (2) превращается в уравнение Матье. Однако в дальнейшем мы увидим, что такая линеаризация возможна лишь в слабом поле лазерного излучения.

Численное решение нелинейного уравнения (2) проводилось при начальных условиях

$$\theta(0) = \frac{\pi}{4}, \quad \frac{d\theta}{dt}(t=0) = 0. \quad (4)$$

Первое из этих условий соответствует типичному начальному положению молекулярной оси относительно поляризации лазерного излучения; в действительности, характер решения слабо зависит от выбора начального угла. Второе из условий (4) следует из отсутствия теплового вращения молекулы, о чем говорилось выше.

На рис. 1 представлена зависимость $\theta(\tau)$ для случая слабого поля, когда $(\omega_0/\omega)^2 = 10^{-3}$. Мы видим, что ось молекулы осциллирует около направления вектора поляризации лазерного излучения с амплитудой, равной начальному углу ее отклонения от этой оси. Период осцилляций легко получить и аналитически, воспользовавшись приближением Крылова–Боголюбова–Митропольского [4]. Линеаризуя уравнение (2) и заменяя квадрат синуса на $1/2$, находим, что безразмерный период осцилляций равен

$$T = 2\pi\sqrt{2} \frac{\omega}{\omega_0}. \quad (5)$$

В данном случае он составляет 280, что хорошо согласуется с численным расчетом, приведенным на рис. 1.

На рис. 2 приведен результат решения уравнения (2) с начальными условиями (4) для случая $\omega = \omega_0$. В этом случае молекула сильно и нерегулярно вращается. Направление вращения иногда изменяется на противоположное. Это — типичный случай возникновения явления динамического хаоса [5]. При усреднении хаотического движения по большому числу периодов имеет место диффузия угла поворота молекулы со временем. Отметим, что, как правило, динамический хаос возникает, когда частота внешнего поля имеет тот же порядок величины, что и собственные частоты нелинейной системы, что и соответствует данному примеру.

3. МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ИОН ВОДОРОДА

Ионы произвольных молекул достаточно трудны для рассмотрения при небольших значениях межъядерного расстояния ввиду отсутствия данных для постоянного диполь-

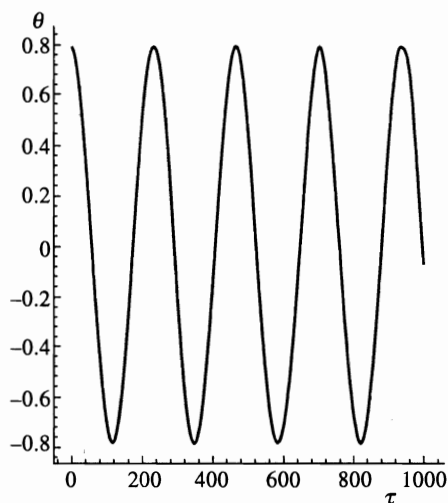


Рис. 1

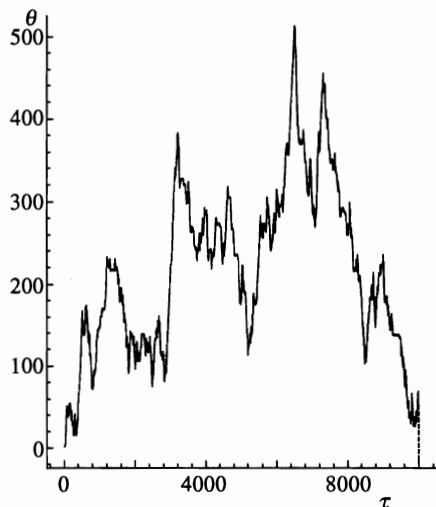


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость угла поворота оси молекулы (радиан) от безразмерного времени при $(\omega_0/\omega)^2 = 10^{-3}$

Рис. 2. То же, что на рис. 1, но при $\omega_0 = \omega$

ного момента. В случае иона молекулы водорода наиболее прост случай больших межъядерных расстояний R в сравнении с равновесным межъядерным расстоянием. Выбирая систему единиц, в которой заряд электрона равен единице, запишем потенциальную энергию иона во внешнем монохроматическом поле лазерного излучения в виде

$$U = -\frac{1}{2}FR \cos \omega t \cos \theta. \tag{6}$$

Обозначения здесь совпадают с теми, что были введены в предыдущем разделе. Как и ранее, лазерное излучение предполагается линейно поляризованным.

Уравнение Ньютона для угла поворота θ оси иона молекулы водорода как функции безразмерного времени $\tau = \omega t$ имеет вид

$$\frac{d^2\theta}{d\tau^2} + \left(\frac{\Omega}{\omega}\right)^2 \cos \tau \sin \theta = 0. \tag{7}$$

Здесь введено обозначение

$$\Omega = \sqrt{\frac{F}{2\mu R}}. \tag{8}$$

Эта величина представляет собой частоту собственных колебаний молекулярной оси в постоянном электрическом поле (аналогично (3)).

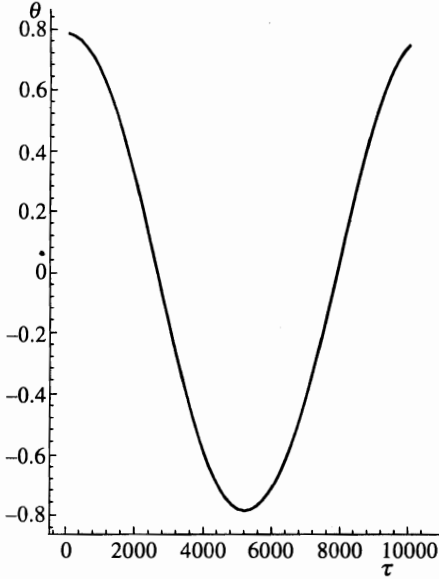


Рис. 3

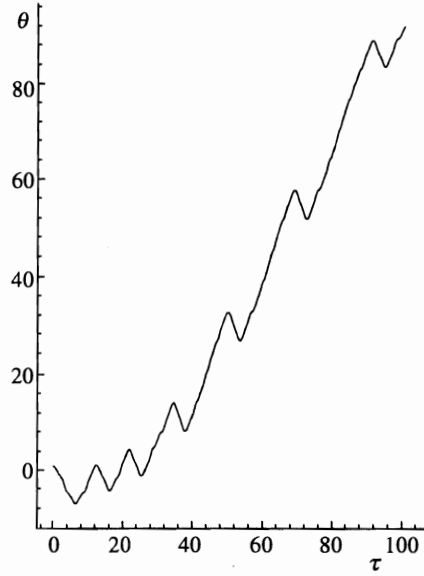


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость угла поворота оси молекулярного иона водорода (радиан) от безразмерного времени при $(\Omega/\omega)^2 = 10^{-3}$, $R \gg R_e$

Рис. 4. То же, что и на рис. 3, но при $F = 10^9$ В/см, $R = 4$ а.е.

Уравнение (7) численно решалось с начальными условиями (4). На рис. 3 представлена динамика поворотов оси в зависимости от безразмерного времени для случая слабого поля, когда $(\Omega/\omega)^2 = 10^{-3}$. Качественно рис. 3 выглядит так же, как и рис. 1. Однако мы видим, что период осцилляций оси молекулы около направления поляризации лазерного излучения с амплитудой, равной начальному углу, гораздо больше, чем на рис. 1. Этот период можно также получить аналитически. Линеаризуя уравнение (7), находим уравнение Матье с малым параметром

$$\frac{d^2\theta}{d\tau^2} + \left(\frac{\Omega}{\omega}\right)^2 \cos \tau \cdot \theta = 0. \quad (9)$$

Его приближенное решение может быть найдено методом Уиттекера [4]. Ищем решение более общего уравнения Матье

$$\frac{d^2\theta}{d\tau^2} + \left(\delta + \left(\frac{\Omega}{\omega}\right)^2 \cos \tau\right) \theta = 0$$

в форме

$$\theta(t) = \theta_0(t) + \left(\frac{\Omega}{\omega}\right)^2 \theta_1(t) + \dots$$

в окрестности значения $\delta = 0$. Величину δ также разлагаем в ряд по указанному малому параметру. Фактически указанная процедура соответствует разделению уравнений для быстрой и медленной составляющих угла поворота $\theta(t)$.

Коэффициенты указанных разложений определяются из условия отсутствия секулярных (расходящихся) членов при итерационной процедуре. Далее из двух полученных линейно независимых решений строим решение, удовлетворяющее приведенным выше начальным условиям (4). В результате, проведя выкладки, находим

$$\theta(\tau) = \theta(0) \cos \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{\Omega}{\omega} \right)^2 \tau \right). \quad (10)$$

Таким образом, безразмерный период колебаний имеет вид

$$T = 2\pi\sqrt{2} \left(\frac{\omega}{\Omega} \right)^2. \quad (11)$$

В данном примере он равен около 9000, что хорошо согласуется с численным решением, показанным на рис. 3. Отметим, что мелкомасштабные осцилляции угла поворота с частотой внешнего поля, имеющие малую амплитуду, не видны в том масштабе, в котором изображена указанная зависимость на этом рисунке.

Уравнение (7) решалось также для случая умеренного поля, когда $\Omega = \omega$. Найдено, что молекулярный ион быстро вращается, направление вращения определяется начальными условиями. В случае сильного поля $\Omega \gg \omega$ на еще более быстрые вращения накладываются малые флуктуации, обусловленные различными разностями фаз поля и угла поворота в различные моменты времени.

Приведенные выше решения отвечают большим межъядерным расстояниям в ионе молекулы водорода. При меньших расстояниях, в том числе сравнимых с равновесным расстоянием $R = 2$ а.е., потенциальная энергия имеет весьма сложный вид. Она приведена в работе авторов [6]. Используя ее и полагая энергию фотона лазерного излучения равной 0.1 эВ (CO₂-лазер), решаем также уравнение Ньютона с начальными условиями (4). На рис. 4 показано это решение для амплитуды напряженности поля $F = 10^9$ В/см и межъядерного расстояния $R = 4$ а.е. Видно, что имеет место сильное вращение иона, сопровождаемое иногда задержками. Это — опять-таки специфика динамического хаоса.

В случае слабого поля при любых межъядерных расстояниях имеют место медленные колебания оси молекулярного иона около оси поляризации лазерного излучения. Ситуация аналогична показанной на рис. 3.

4. МОЛЕКУЛЫ С ПОСТОЯННЫМ ДИПОЛЬНЫМ МОМЕНТОМ

Потенциальная энергия двухатомной молекулы с постоянным дипольным моментом d в поле лазерного излучения имеет вид

$$U = -\frac{1}{2}\alpha F^2 \cos^2 \omega t \cos^2 \theta - dF \cos \omega t \cos \theta. \quad (12)$$

Остальные обозначения совпадают с приведенными выше.

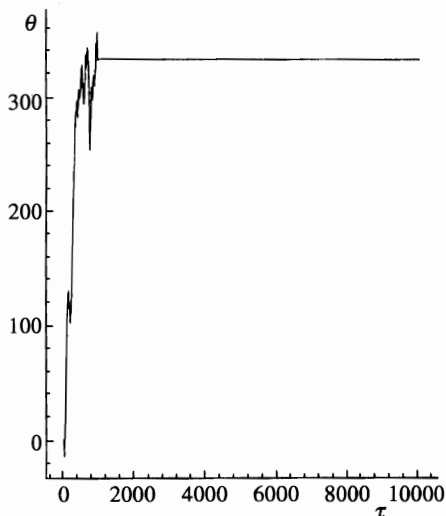


Рис. 5. Зависимость угла поворота молекулы с постоянным дипольным моментом от безразмерного времени при $\Omega = \omega_0 = \omega$

Для того чтобы задача не свелась к одной из двух рассмотренных выше в предыдущих разделах, необходимо, чтобы оба слагаемых в (12) были бы одного порядка величины, т. е. $F \sim d/\alpha$. Например, для молекулы NO амплитуда напряженности поля имеет порядок $F \sim 2 \cdot 10^7$ В/см. Таким образом, это поле мало по сравнению с атомным, и для таких полей можно пренебречь вкладом от более высоких гиперполяризуемостей в выражение (12).

В данном случае уравнение Ньютона для угла поворота оси молекулы имеет следующий вид:

$$\frac{d^2\theta}{d\tau^2} + \left(\frac{\Omega}{\omega}\right)^2 \cos\tau \sin\theta + \frac{1}{2} \left(\frac{\omega_0}{\omega}\right)^2 \cos^2\tau \sin 2\theta = 0. \quad (13)$$

Здесь частота ω_0 дается соотношением (3), а

$$\Omega = \sqrt{\frac{dF}{\mu R^2}}. \quad (14)$$

Интегрирование уравнения (13) с начальными условиями (4) при $\omega_0 = \Omega = \omega$ приводит к зависимости, представленной на рис. 5. В отличие от предыдущих случаев, здесь наблюдается следующий новый эффект: молекула в течение некоторого времени вращается, затем после 106 поворотов она выстраивается строго по направлению поляризации лазерного излучения. Это результат является следствием КАМ-теоремы [5] о стабилизации классического движения в условиях, когда внешнее поле не превышает некоторого критического значения.

Уравнение (13) интегрировалось и для случая слабого поля. В этой ситуации решение оказывается близким к показанному на рис. 1, т. е. ось молекулы осциллирует вокруг направления поляризации лазерного излучения с амплитудой, равной начальному углу. Напротив, в случае сильного поля ось молекулы совершает неограниченное вращение хаотического характера вследствие проявления эффекта динамического хаоса.

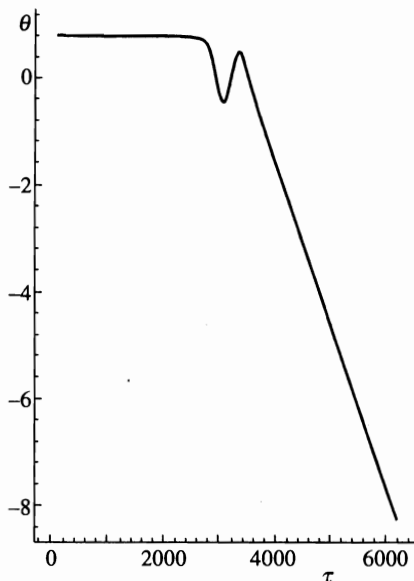


Рис. 6

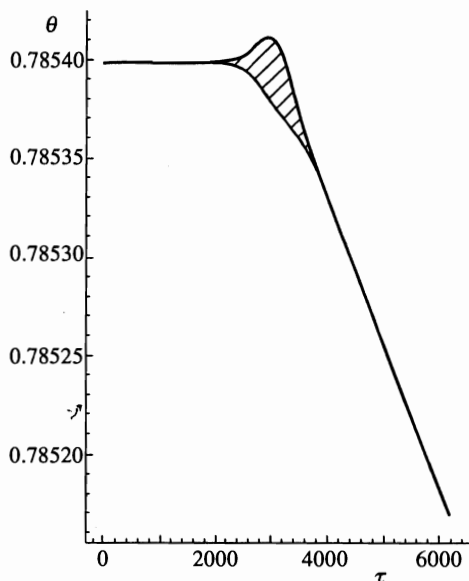


Рис. 7

Рис. 6. Зависимость угла поворота молекулы Cl_2 от безразмерного времени при воздействии лазерного импульса длительностью 100 фс, длиной волны 610 нм и пиковой интенсивностью 10^{15} Вт/см²

Рис. 7. То же, что и на рис. 6, но для иона молекулы хлора Cl_2^+ при межъядерном расстоянии $R = 10$ а.е.

В работе [7] решалось уравнение Шредингера для такой системы. По нашему мнению, классический подход является вполне адекватным для данной задачи, так как внешнее лазерное поле возбуждает молекулярные уровни с большими вращательными квантовыми числами. Однако мы не проводили сравнения с численным решением, так как оно требует задания начальных условий в форме квазиклассического волнового пакета, а этого не было в работе [7].

5. ОБСУЖДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

Динамика поворотов молекулярных осей в сильном лазерном поле была исследована экспериментально в работе [3]. Обратимся к вопросу об ориентации нейтральной молекулы Cl_2 под действием лазерного импульса длительностью 100 фс и длиной волны 610 нм. Статическая поляризуемость данной молекулы равна $\alpha = 31.1$ а.е., приведенная молекулярная масса равна $\mu = 17.73$ а.е.м., и равновесное межъядерное расстояние равно $R = 3.6$ а.е. [8]. Тогда в уравнении (2) имеем даже при $F = 1$ а.е.

$$\left(\frac{\omega_0}{\omega}\right)^2 \approx 0.01. \tag{15}$$

Таким образом, данная ситуация соответствует случаю, показанному на рис. 1. На рис. 6 показан результат численного решения уравнения (2) с учетом гауссовой огибающей лазерного импульса, соответствующей длительности в 100 фс. Видно, что импульс заканчивается после одного колебания оси молекулы, и дальше молекула вращается с постоянной скоростью, приобретенной за время действия импульса.

При увеличении длительности импульса до 2 пс картина принципиально не изменится, но конечная угловая скорость вращения уменьшается на два порядка величины. Если и дальше увеличивать длительность импульса, то конечная скорость стремится к нулю в соответствии с известной адиабатической теоремой.

Обратимся теперь к однократно ионизованному иону молекулы хлора Cl_2^+ . Будем считать, что межъядерное расстояние велико по сравнению с равновесным, чтобы использовать полученные выше результаты для иона молекулы водорода. На рис. 7 представлена динамика вращения иона молекулы хлора для случая $R = 10$ а.е. Остальные значения были взяты теми же, что и в случае нейтральной молекулы хлора (длительность импульса 100 фс). Видно, что молекула осциллирует вокруг направления поляризации лазерного излучения, а после окончания лазерного импульса вращается с постоянной скоростью из-за неадиабатичности огибающей импульса.

Конечно, в импульсе пикосекундной и, тем более, наносекундной длительности вращение молекул и их ионов после окончания лазерного импульса отсутствует.

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из полученных численных результатов можно сделать следующие общие выводы.

Оси двухатомных молекул без постоянного дипольного момента в слабом поле лазерного излучения осциллируют относительно направления поляризации лазерного излучения (предполагаемого линейно поляризованным) с амплитудой, равной начальному углу между осью молекулы и направлением поляризации. При увеличении напряженности поля возникает явление динамического хаоса и молекула начинает хаотически вращаться. В сверхсильном поле скорость вращения значительно возрастает, хотя нерегулярности остаются, имея вид задержек во вращении в некоторые моменты времени.

Оси ионов молекул в слабом поле также осциллируют, но гораздо медленнее. При увеличении напряженности поля они начинают вращаться. В случае молекул с постоянным дипольным моментом при некоторых значениях напряженности после интенсивного вращения наступает стабилизация, когда ось молекулы выстраивается вдоль направления поляризации лазерного излучения. В сверхсильных полях молекулы быстро вращаются.

Учет огибающей в условиях ультракоротких лазерных импульсов приводит к тому, что после окончания импульса молекулы и их ионы вращаются с постоянной угловой скоростью, определяемой начальными условиями для данной конкретной молекулы. Еще раз подчеркнем, что сделанные выводы не зависят от конкретного значения начального угла между осью молекулы и направлением вектора поляризации лазерного излучения, выбранного при численном счете.

Авторы признательны С. П. Гореславскому, Н. Б. Делоне, А. М. Попову и М. В. Федорову за стимулирующие дискуссии по данной работе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 96-02-18299 и 95-02-03657).

Литература

1. F. A. Ilkov, T. D. G. Walsh, S. Turgeon, and S. L. Chin, *Phys. Rev. A* **51**, R2695 (1995).
2. S. L. Chin, A. Talebpour, T. D. G. Walsh, S. Larochele, F. A. Ilkov, and C. Y. Chien, in *Multiphoton Processes 1996*, ed. by P. Lambropoulos and H. Walther, IOP, Bristol (1997), p. 266.
3. D. Normand, S. Dobosz, M. Lezius, P. D'Oliviera, and M. Schmidt, *ibid*, p. 287.
4. А. Найфэ, *Введение в методы возмущений*, Мир, Москва (1984).
5. А. Лихтенберг, М. Либман, *Регулярная и стохастическая динамика*, Мир, Москва (1984).
6. М. Е. Sukharev and V. P. Krainov, *Laser Phys.* **7**, 803 (1997).
7. E. Charron, A. Giusti-Suzor, and F. Mies, *Phys. Rev. A* **49**, R641 (1994).
8. А. А. Радциг, Б. М. Смирнов, *Справочник по атомной и молекулярной физике*, Атомиздат, Москва (1980).