ЖЭТФ, 2003, том 123, вып. 3, стр. 462–473

ВОЗБУЖДЕНИЕ РИДБЕРГОВСКИХ СОСТОЯНИЙ АТОМОВ И ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ КОРОТКИМИ ИМПУЛЬСАМИ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

*Г. К. Иванов**, *В. Л. Боднева*

Институт химической физики им. Н. Н. Семенова Российской академии наук
119991, Москва, Россия

Поступила в редакцию 29 августа 2002 г.

Исследованы процессы возбуждения многоуровневых ридберговских систем (атомов и двухатомных молекул) под действием интенсивного мгновенно включаемого и выключаемого периодического во времени возмущения. Для случаев одноквантового возбуждения с нижнего состояния получены общие выражения для образов Лапласа амплитуд заселенностей ридберговских состояний с учетом их распадных характеристик. Показано, что рассматриваемая задача сводится к определению положения и ширин уровней квантовой системы в поле монохроматического лазерного излучения той же частоты и интенсивности, которые применяются в импульсном режиме. Для определения искомых величин предложено использовать интегральную формулировку задачи на собственные значения энергии, которая сравнительно просто решается с учетом влияния ионного остова и его сложной колебательно-вращательной структуры в двухатомных молекулах. Изучены особенности возбуждения ридберговских состояний и поведения ридберговских волновых пакетов в зависимости от интенсивности и длительности лазерного излучения. Рассмотрен квантовый эффект вращательного ориентирования электронно-возбужденных двухатомных молекул.

PACS: 32.80.Rm

1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящей работе исследуются особенности возбуждения ридберговских состояний атомов и двухатомных молекул короткими импульсами лазерного излучения.

Предполагается, что воздействующее на квантовую систему поле является линейно поляризованным и может быть аппроксимировано выражением

$$\mathbf{F}(\omega,t)=\mathbf{f}(t)\cos(\omega_f t), \qquad (1)$$

где $f(t)$ — амплитуда напряженности, ω_f — частота ($e=\hbar=m_e=1$). В настоящей работе основной акцент сделан на изучение амплитуд заселенностей возбуждаемых ридберговских состояний и структуры волновых пакетов, образующихся во время и сразу после прохождения импульса лазерного излучения.

При описании этих процессов существенную роль играет форма $f(t)$ огибающей возбуждающего импульса. Аналитический подход к проблеме здесь возможен при малых длительностях лазерного импульса. Этот подход широко используется в теории фемтосекундной спектроскопии молекул и базируется на теории возмущений для возбуждающего и сканирующего импульсов [1, 2].

Второй эффективный метод решения этой проблемы реализуется в приближении прямоугольной формы огибающей импульса $f(t)$, предполагающем мгновенное включение (при $t=0$) и выключение (при $t=t_0$) периодического во времени возмущения [3–5]. С помощью применяемого в этих предположениях метода Лапласа в последние два десятилетия проведены многочисленные исследования для атомных систем [4–8] (как правило, с учетом небольшого числа возбуждаемых состояний). Качественное рассмотрение для многоуровневых систем проведено в [4] при определенных ограничениях на характеристики возбуждающего импульса. В

*E-mail: genivan@chph.ras.ru

работе [9] рассмотрены переходы в системе эквидистантно расположенных ридберговских уровней, резонансно связанных с лежащим ниже состоянием. При этом первоначально заселенными считались ридберговские состояния. Следует отметить также работу [10], в которой были рассмотрены некоторые особенности резонансной ионизации через ридберговские состояния атомов. Исследования многоуровневых систем проводились также путем прямого численного решения уравнения Шредингера [11]. Существенно подчеркнуть, что указанные выше аналитические исследования [4–10] были выполнены без явного учета влияния ионного остова в ридберговских атомах. Распространение существующих методов (в том виде, в каком они использовались в указанных выше работах) на молекулярные системы представляет собой довольно сложную задачу особенно для тех ситуаций, когда в процесс вовлекаются большие группы состояний и теория возмущений становится неприменимой.

В настоящей работе в разд. 2 излагается достаточно общая процедура определения образов Лапласа применительно к процессам указанного выше типа. При этом в возбуждаемых ридберговских состояниях может учитываться влияние ионного остова в ридберговских состояниях атомов и молекул, неадиабатическая связь электронного и ядерного движения различных типов, взаимодействие различных серий ридберговских состояний на фоне непрерывного спектра, включая комбинированные переходы в континуумах. Для исследуемых систем определение образов Лапласа является основной задачей, поскольку ввиду фактической независимости входящих в уравнения параметров от энергии последующий расчет амплитуд заселенностей состояний проводится с использованием теоремы вычетов.

Практическое применение предлагаемого подхода к исследованию рассматриваемого круга задач естественно было бы начать с наиболее простых многоуровневых систем, образующихся при поглощении кванта лазерного излучения. Таковыми являются атомы водорода и щелочных металлов (последние характеризуются влиянием ионного остова на возбуждаемые состояния ридберговских серий). Их рассмотрению посвящен разд. 3, в котором мы обсудим возможность контроля за выходом продуктов реакции и формирования ридберговского состояния с фиксируемыми значениями главного квантового числа n. Здесь мы обсудим также особенности поведения ридберговских волновых пакетов

В применении к молекулярным системам в разд. 4 проведены исследования лазерного возбуждения низких по энергии ридберговских электронно-вращательных состояний. Здесь в рамках двухуровневой схемы переходов рассмотрена задача о вращательном ориентировании возбужденных двухатомных молекул под действием импульсного источника линейно поляризованного излучения. Ранее подобная задача рассматривалась для вращательного ориентирования молекулярных ионов, образующихся в поле монохроматического лазерного излучения [12], а с учетом конечной длительности лазерного импульса в классическом приближении — для вращательного движения двухатомных молекул [13].

2. МЕХАНИЗМЫ ВНЕЗАПНОГО ВКЛЮЧЕНИЯ ВОЗМУЩЕНИЯ В МНОГОУРОВНЕВЫХ СИСТЕМАХ (ОБЩЕЕ РАССМОТРЕНИЕ)

Процедура описания реакции квантовой системы на мгновенное включение периодического во времени возмущения достаточно хорошо разработана [3–5].

Она сводится к вычислению коэффициентов разложения $C_s(t)$ волновой функции Ψ по набору N вовлекаемых в процесс дискретных состояний φ_s:

$$\Psi = \sum C_s(t)\varphi_s, \tag{2}$$

которые определяются преобразованием Лапласа

$$C_s(t) = \frac{1}{2\pi i}\int\limits_c a_s(E)\exp(iEt)\,dE, \tag{3}$$

где контур интегрирования c располагается ниже всех особенностей функции $a_s(E)$. Для образов Лапласа $a_s(E)$ используется процедура исключения состояний сплошного спектра и несущественных для рассматриваемого процесса других состояний квантовой системы. В результате при начальных условиях $C_{s_0}(0) = 1$, $C_{s\neq s_0} = 0$ для рассматриваемой схемы переходов в наших обозначениях получается следующая система неоднородных алгебраических уравнений ($t = 0$ — момент включения поля):

$$(E - E_s)a_s = \sum_{s'} T'_{ss'}a_{s'} + i\delta_{s_0 s}. \tag{4}$$

Здесь E_s отсчитывается от границы спектра, а величина $E_{s_0} = E_0^0 + \omega_f$, где E_0^0 — положение невозмущенного поля ниже лежащего состояния системы.

Определяемые из уравнений (4) величины a_s позволяют получить также образы Лапласа амплитуд

a_p состояний $|p\rangle$ непрерывного спектра с энергией E_p [4, 5]:

$$a_p = \sum_s \frac{a_s V_{sp}}{E - E_p}, \tag{5}$$

где V_{sp} — матричный элемент перехода, $V = \mathbf{f} \cdot \mathbf{D}/2$, $\mathbf{D}$ — оператор дипольного момента.

Напомним, что при использовании уравнений (4) предполагается, что только одно из состояний (s_0) к моменту времени $t = 0$ заселено с вероятностью, равной единице. Выражение для матричных элементов $T'_{ss'}$ включает прямое полевое взаимодействие состояний s и s' с нормированными на единицу функциями $|s\rangle$ и $|s'\rangle$, а также переходы через континуумы. Как известно, при не слишком высоких напряженностях поля f, таких что

$$f\omega_f^{-5/3} \ll 1, \tag{6}$$

оператор T' представляется в следующем виде:

$$T' = V - iV \sum_p |p\rangle\langle p| V. \tag{7}$$

Индексы s в (4), (5) и p в (7) включают естественный (в отсутствие внешнего поля) набор характеризующих систему квантовых чисел, а также число k — изменение количества квантов ω_f в процессе взаимодействия с полем излучения. Суммирование по p предполагает наличие различных континуумов, на которые под действием поля может распадаться квантовая система. Эти процессы ответственны за уширение уровней. Заметим, что электронные волновые функции $|p\rangle$ отличаются от нормированных обычным образом множителем $\sqrt{\pi}$. Первое слагаемое в (7) в матричных элементах $T'_{ss'}$ описывает прямое полевое взаимодействие состояний s и s' с нормированными на единицу волновыми функциями $|s\rangle$ и $|s'\rangle$, а второе — переходы рамановского типа (так называемые Λ–переходы через континуумы [9]).

В условиях (6) наиболее сильные эффекты связаны с лазерным индуцированием прямых переходов между исходным s_0 и возбужденными дискретными состояниями. Поле, как и в работах [9, 10], предполагается достаточно сильным:

$$|V_{0s}| \gg |E_s - E_{s\pm 1}|.$$

При этом его нельзя считать сверхсильным, поскольку благодаря условию (6) второе слагаемое в (7) мало по сравнению с первым. В то же время при учете затухания возбуждаемых состояний второе слагаемое в (7) также должно быть корректно учтено.

Теперь заметим, что для оператора T' имеется более общее представление. Получим его в формализме стационарного метода радиационных столкновений, предложенного в работе [14] и развитого в [15, 16] (уравнения (4) для образов Лапласа также являются стационарными, их специфика представлена только свободным членом в правой части (4)). Для этого в функции Грина системы с выключенным взаимодействием V выделяется вклад N существенных для рассматриваемых процессов состояний

$$G = G^d + G^0, \tag{8}$$

где

$$G^d = \sum_{s=0}^{N} \frac{|s\rangle\langle s|}{E - E_s}. \tag{9}$$

Затем вводится оператор

$$t^f = V + V\tilde{G}\, t^f, \tag{10}$$

в определение которого входит $\tilde{G}$ — вещественная часть гладкой по энергии функции

$$G^0 = \tilde{G} - i \sum_p |p\rangle\langle p|.$$

Тогда определяемый уравнением

$$T' = V + VG^0\, T' \tag{11}$$

оператор T' принимает более общий по отношению к (7) вид [15, 16]

$$T' = t^f - it^f \sum_p |p\rangle\langle p| T'. \tag{12}$$

В нем формально (через t^f) учитываются штарковские сдвиги уровней, а также каскадные переходы в континуумах, влияющие на их уширение.

После введения величин

$$B_s = (E - E_s)\, a_s \tag{13}$$

уравнение (4) переписывается в виде

$$B_s = \sum_{s'} T'_{ss'} \frac{B_{s'}}{E - E_{s'}} + i\, \delta_{s_0 s}. \tag{14}$$

Это эквивалентное (4) уравнение может служить основой для последующего обобщения теории. Оно может быть получено в формализме перестроенных интегральных уравнений, учитывающих возможность разделения функции Грина (9) квантовой системы на сильно (G^d) и слабо (G^0) зависящие от энергии части. Включая G^0 в определение оператора T' (11), для оператора B, формирующего в общем виде матрицу B_{ss_0}, получаем

$$B = i|s_0\rangle\langle s_0| + T' G^d B. \tag{15}$$

В представлении (9)–(12) уравнение (15) очевидным образом переходит в уравнение (14), определяющее искомые величины B_s в (13). И здесь можно проследить прямую аналогию с формулировкой задачи для матрицы T радиационных столкновений [14–16], протекающих в поле монохроматического лазерного излучения,

$$T = T' + T' G^d T. \tag{16}$$

Операторные уравнения (15) и (16) различаются только свободными членами.

Использование в (15) явного представления функции Грина (9) системы (с выключенным полевым взаимодействием) позволяет легко учитывать вклады больших групп ридберговских состояний при значениях главного квантового числа $n \gg 1$. При этом задача может решаться и с учетом влияния ионного остова и различных типов неадиабатической связи электронного и ядерного движений. Иными словами, здесь напрямую могут использоваться те преимущества в теоретическом анализе, которые содержатся в стационарной формулировке задачи о радиационных столкновениях в поле монохроматического лазерного излучения [14–16].

Для решения задачи в условиях сильного возмущения ридберговского состояния необходимо найти для функций a_0 представления, удобные для применения теоремы вычетов. Для этого следует снова вернуться к стандартным уравнениям (4) для образов Лапласа, которые для случая одноквантового возбуждения ридберговских состояний (обозначаемых в дальнейшем индексом n) с лежащего ниже уровня E_0^0 (обозначаемого индексом 0) записываются в виде

$$\begin{aligned} &(E - E_0 - T'_{00})\, a_0 = \sum_n T'_{0n}\, a_n + i\delta_{0n}, \\ &(E - E_n - T'_{nn})\, a_n = T'_{0n} a_0. \end{aligned} \tag{17}$$

Здесь E_n — невозмущенные полем ридберговские уровни, $E_0 = E_0^0 + \omega_f$ — положение уровня E_0 после поглощения кванта ω_f внешнего электромагнитного поля. Здесь можно принять $T'_{0n} = V_{0n}$, поскольку через этот оператор исходное состояние связано с континуумом двухквантовым переходом. Вместе с тем диагональные по n члены оператора T' в формуле (7) должны учитываться, так как они ответственны за уширение Γ_n ридберговских уровней. Недиагональные члены $T'_{nn'}$ ($n \neq n'$) дают незначительный вклад вследствие принятого в настоящей работе условия (6), предполагающего малую (на атомных масштабах) вероятность переходов в континуумах. Это условие приводит к хорошо выполняемому неравенству $\Gamma_n \ll 1/n^3$, означающему также, что эффективного перемешивания ридберговских состояний через континуумы не происходит.

В принятых предположениях при одноквантовом возбуждении ридберговских состояний с лежащего ниже уровня E_0 уравнение (17) допускает компактное аналитическое решение

$$\begin{aligned} a_0 &= \frac{\prod\limits_n (E - E_n)}{(E - \tilde{E}_0)\prod\limits_n (E - \tilde{E}_n)}, \\ a_m &= -iV_{0m}\,\frac{\prod\limits_{n\neq m} (E - E_n)}{(E - \tilde{E}_0)\prod\limits_n (E - \tilde{E}_n)}, \end{aligned} \tag{18}$$

где $\tilde{E}_0$, $\tilde{E}_n$ — положение указанных выше уровней с учетом полевого возмущения. Эти уровни, как мы показали выше (сравнивая уравнения (14) и (16)), определяются так же, как в задаче о влиянии на ридберговскую систему постоянно действующего (при $-\infty < t < \infty$) периодического во времени возмущения.

Получающиеся на основе (18) выражения для амплитуд заселенностей состояний при $0 < t < t_0$ имеют следующий вид:

$$\begin{aligned} C_0(t) &= \frac{\prod\limits_n (\tilde{E}_0 - E_n)}{\prod\limits_n (\tilde{E}_0 - \tilde{E}_n)} \exp(-i\tilde{E}_0 t) + \\ &+ \sum_r \frac{\prod\limits_n (\tilde{E}_r - E_n)}{(\tilde{E}_r - \tilde{E}_0)\prod\limits_{n\neq r} (\tilde{E}_r - \tilde{E}_n)} \exp(-i\tilde{E}_r t), \\ C_m(t) &= -iV_{0m}\left[\frac{\prod\limits_{n\neq m} (\tilde{E}_0 - E_n)}{\prod\limits_n (\tilde{E}_0 - \tilde{E}_n)} \exp(-i\tilde{E}_0 t) + \right. \\ &\left. + \sum_r \frac{\prod\limits_{n\neq m} (\tilde{E}_r - E_n)}{(\tilde{E}_r - \tilde{E}_0)\prod\limits_{n\neq r} (\tilde{E}_r - \tilde{E}_n)} \exp(-i\tilde{E}_r t)\right]. \end{aligned} \tag{19}$$

Напомним, что $\tilde{E}_0$, $\tilde{E}_n$ — комплексные величины,

$$\tilde{E}_0 = \tilde{E}_0' - i\frac{\Gamma_0}{2}, \quad \tilde{E}_n = \tilde{E}_n' - i\frac{\Gamma_n}{2}, \tag{20}$$

содержащие информацию о положении $\tilde{E}_0'$, $\tilde{E}_n'$ и ширинах Γ_0, Γ_n уровней системы во время действия лазерного излучения.

Выражение для $C_0(t)$ в (19) соответствует формуле (5) работы [10], в которой эта величина представлена в виде суммы вкладов состояний с различными квазиэнергиями ϵ_n «одетого» атома

$$C_0(t) = \sum \alpha_n \exp(-i\epsilon_n t).$$

Коэффициенты α_n в этой работе не вычисляются, указывается только функция, с которой по теореме вычетов они могут быть найдены.

Полученные в настоящей работе выражения (19) дают аналитическое представление об этих коэффициентах и прямой способ их определения, если известно положение квазиуровней $\tilde{E}_n$ в поле монохроматического излучения частоты ω_f и напряженности $\mathbf{f}$.

В двухуровневом приближении, которое в рассматриваемых системах реализуется в условиях, когда квазиуровень E_0 расположен наиболее близко к одному из ридберговских уровней E_m, так что $|\tilde{E}_0 - \tilde{E}_m| \ll |E_0 - \tilde{E}_n|$ $(n \neq m)$, имеем

$$C_m(t) = -iV_{0m}\left[\frac{1}{\tilde{E}_0 - \tilde{E}_m}\exp(-i\tilde{E}_0 t) + \frac{1}{\tilde{E}_m - \tilde{E}_0}\exp(-i\tilde{E}_m t)\right]. \tag{21}$$

При $\Gamma_0, \Gamma_m = 0$ из (21) следует приведенная в работе [3] формула (3.7).

Проиллюстрируем полученный результат (19) на примере трехуровневой системы, когда наряду с квазиуровнем $\tilde{E}_0$ учитываются два ближайших ридберговских состояния с энергией E_n и E_{n+1} $(E_n < E_0 < E_{n+1})$. В этом случае для амплитуды заселенностей состояния n во время действия лазерного импульса при $t \leq t_0$ имеем

$$C_n(t) = -iV_{0n}\left[\frac{\tilde{E}_0 - E_{n+1}}{(\tilde{E}_0 - \tilde{E}_n)(\tilde{E}_0 - \tilde{E}_{n+1})}\exp(-i\tilde{E}_0 t) + \frac{\tilde{E}_n - E_{n+1}}{(\tilde{E}_n - \tilde{E}_0)(\tilde{E}_n - \tilde{E}_{n+1})}\exp(-i\tilde{E}_n t) + \frac{\tilde{E}_{n+1} - E_{n+1}}{(\tilde{E}_{n+1} - \tilde{E}_0)(\tilde{E}_{n+1} - \tilde{E}_n)}\exp(-i\tilde{E}_{n+1} t)\right]. \tag{22}$$

Простым оказывается и общий анализ возбуждения многоуровневых состояний при не слишком высоких напряженностях f внешнего поля, таких что $|E_n - E_0| \gg V_{0n}$ при любых n. Этот анализ можно провести аналитически, не прибегая к теории возмущений, требующей ограничений на длительность лазерного импульса.

В этом случае для вероятности возбуждения n-го состояния серии P после прохождения лазерного импульса имеем фактически формулу двухуровневого приближения

$$W^{(n)} = \frac{V_{0n}^2}{(\tilde{E}_n - \tilde{E}_0)^2}\left|\exp\left(-iE_0 t_0 - \frac{\Gamma_0}{2}t_0\right) - \exp\left(-iE_n t_0 - \frac{\Gamma_n}{2}t_0\right)\right|^2. \tag{23}$$

Нетрудно убедиться в том, что в приведенных выше выражениях (19), (22) $C_n(t) \to 0$ при $t \to 0$. Таким же свойством обладают и многоуровневые амплитуды $C_n(t)$.

С помощью полученных выражений (18), (19) мы свели поставленную задачу к исследованию поведения ридберговских уровней в поле монохроматического лазерного излучения. Их можно определить, приравнивая нулю детерминант системы (17). Это удобно, когда хорошо известны уровни E_n и собственные функции ψ_n ридберговской системы в отсутствие поля. Применительно к молекулярным системам эти величины весьма чувствительны к особенностям строения ионного остова и разнообразию типов неадиабатической связи электронного и ядерного движений. Поэтому целесообразно контролировать эти особенности в самих уравнениях. Тогда более предпочтительно использовать уравнения на собственные значения энергии в интегральной формулировке:

$$T = T'G^d T. \tag{24}$$

Поскольку неучтенные в функции Грина $G = (E - H_0)^{-1}$ взаимодействия включаются в оператор T', определяемый формулой (12), уравнения (24) легко переписываются в удобном для решения поставленной задачи виде. Если в качестве G используется кулоновская функция Грина, то влияние ионного остова в ридберговских атомах X^{**} и молекулах XY^{**} и индуцированных ридберговских электронов неупругих e^-–X^+- или e^-–XY^+-переходов может быть явно отражено в уравнении (12) путем включения в него электростатического взаимодействия t^e с остовом. В этом случае входящий в (12) оператор t^f заменяется комбинацией двух операторов

$$t = t^e + t^f, \tag{25}$$

причем при выполнении условия (6), предполагающего малую (на атомных масштабах) вероятность переходов в континуумах, в линейном и квадратичном по полю приближениях [15]

$$t^f = (1 + t^e G^0)(V + VG^0V)(1 + G^0 t^e). \tag{26}$$

В (26) учитывается влияние ионного остова и вносимых им искажений волновых функций кулоновского центра. Ниже вводится индекс q, приписываемый выделенной серии ридберговских состояний. На основании приведенных аргументов и разработанных ранее [15, 16] формулировок уравнений (16) и (24) в теории радиационных столкновений обобщенное уравнение для образов Лапласа можно представить в следующем виде (ниже предполагается, что прилегающая к границе спектра группа взаимодействующих ридберговских состояний за счет электромагнитного поля связана со сплошным спектром и лежащим ниже уровнем E_0):

$$B = i|0\rangle\langle 0| + T' \sum_{q,k} |q_k\rangle\langle q_k| B \operatorname{ctg}(\pi\nu_{qk}) + {} + T' \frac{|0\rangle\langle 0|}{E - E_0} B, \tag{27}$$

где $\nu_{qk} = \{2(\varepsilon_q + k\omega_f - E)\}^{-1/2}$ — эффективное главное квантовое число ридберговской серии, соответствующей различным состояниям ионного остова с энергией возбуждения ε_q. Энергия E в (27) отсчитывается от границы спектра основного электронного и колебательно-вращательного состояния остова. Поэтому при рассмотрении ридберговских состояний индекс $k = 0$ в дальнейшем опускается.

Уравнение (27) построено на базисе функций $|q\rangle$, которые как в непрерывном, так и в дискретном спектрах нормированы по шкале энергий. Поэтому появляющиеся ниже величины $T'_{0q} = V_{0q}$ отличаются от введенных ранее величин V_{0n} множителем $\sqrt{\pi n^3}$:

$$V_{0n} = \frac{1}{\sqrt{\pi n^3}} V_{0q}.$$

Напомним, что возбуждаемое начальное состояние по энергии (после поглощения кванта ω_f света) перекрывается с ридберговскими состояниями атома или молекулы.

3. ИНДУЦИРОВАННЫЕ ЛАЗЕРНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ ПЕРЕХОДЫ С ВОЗБУЖДЕНИЕМ РИДБЕРГОВСКИХ СОСТОЯНИЙ АТОМОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Для атомов щелочных металлов при переходе с основного нулевого уровня возбуждается только P-серия ридберговских резонансов, обозначаемая индексом q (см. рис. 1). При выполнении условия (6) вовлечение в процесс других ридберговских серий за счет Λ-переходов через континуумы является маловероятным. Непосредственно для задачи на собственные значения энергии в этом случае имеем

$$\begin{aligned} B_0 &= T'_{0q} \operatorname{ctg}(\pi\nu) B_q + T'_{00} \frac{1}{E - E_0} B_0, \\ B_q &= T'_{qq} \operatorname{ctg}(\pi\nu) B_q + T'_{q0} \frac{1}{E - E_0} B_0. \end{aligned} \tag{28}$$

Здесь $T'_{qq} = t^e_{qq} - i\gamma$, $t^e_{qq} = -\operatorname{tg}(\pi\mu_1)$ (μ_1 — квантовый дефект ридберговских уровней P–серии), $T'_{0q} = \tilde{t}^f_{0q}$, а для T'_{00} можно положить $T'_{00} = 0$, считая величину t^e_{00} включенной в E^0_0, $E_0 = E^0_0 + \omega_f$, $\nu = (-2E)^{-1/2}$, E — энергия, отсчитанная от границы спектра.

Величина B_q представляет большую группу ридберговских состояний атома. Поэтому здесь вместо обширной по числу учитываемых состояний системы (4) имеются всего два уравнения. Соответствующие образам Лапласа величины a_0, a_q, определен-

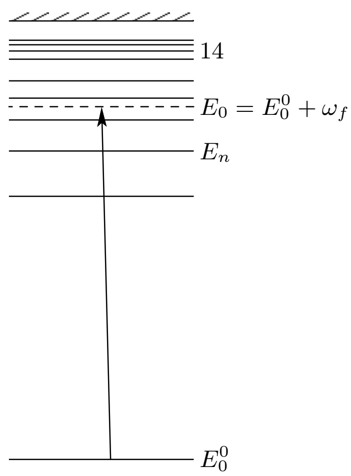

Рис. 1. Типичная схема исследуемых ридберговских уровней атома водорода. Штриховой линией показано положение нулевого уровня после поглощения кванта ω_f внешнего излучения

ные согласно (28), даются выражениями

$$a_0 = \frac{\operatorname{tg}(\pi\nu) - t_{qq} + i\gamma}{D(E)}, \quad a_q = \frac{V_{0q}}{D(E)},$$
$$D(E) = (E - E_0)[\operatorname{tg}(\pi\nu) - t^e_{qq} + i\gamma] - V^2_{0q}. \tag{29}$$

Интересно отметить, что выражения типа (29) для a_0 и a_q возникают также на стадии расчета интенсивного взаимодействия сильносвязанных ридберговских состояний в радиационно-столкновительных процессах [15].

Уравнения (28), учитывающие вклад только одной ридберговской серии, являются простейшей реализацией многоканального (по q) варианта предлагаемой на основе представления (27) теории.

Заметим также, что уравнение (29) для $D(E)$ может быть переписано в виде суммы вкладов отдельных ридберговских состояний, т. е. приведено к форме характеристического уравнения, используемого в работе [9] для решения задачи на собственные значения энергии.

К сожалению, мы не можем провести сравнение наших результатов для амплитуд заселенностей (19) с результатами работы [9], поскольку они получены в разных предположениях о начальном состоянии системы.

Основная задача заключается теперь в том, чтобы найти корни уравнения

$$D(E) = 0,$$

которые определяют полюсы функций a_0 и a_q. Причем эта задача оказывается полностью аналогичной той, которую приходится решать в теории взаимодействия квантовой системы с монохроматическим лазерным излучением.

Удобство представления (28) и вытекающих из (27) более общих уравнений для задачи на собственные значения энергии состоит в том, что они позволяют в аналитическом виде учитывать связь ширин уровней Γ_n, Γ_0 с их положением E'_n, E'_0 в поле лазерного излучения. Возвращаясь к уравнению (29), отметим, что с учетом малости γ ($\gamma \ll 1$) оно может решаться в два этапа. Сначала при $\gamma = 0$ определяем вещественные корни уравнения (29). Затем по найденным значениям E'_n, E'_0, переходя в энергетическую шкалу $\tilde{E}_n = E'_n - i\,\Gamma_n/2$, $\tilde{E}_0 = E'_0 - i\,\Gamma_0/2$, находим, что индуцированные полем сдвиги в шкале ν и ширины уровней ведут себя следующим образом:

$$\operatorname{tg}(\pi\nu) = t^e_{qq} + \frac{V^2_{0q}}{E'_n - E'_0},$$
$$\Gamma_n = \frac{2\gamma}{\pi\nu_n^3}\,\frac{1}{1 + \left(t^e_{qq} + \dfrac{V^2_{0q}}{E'_n - E'_0}\right)^2}. \tag{30}$$

Введенные выше величины E'_n записываются в виде

$$E'_n = -\frac{1}{2\nu^2} = \frac{1}{2(n-\mu_f)^2},$$

где, как показано в работе [17] на примере атома водорода, наведенные полем квантовые дефекты μ_f при напряженности поля $f \sim 10^{-2}$ могут достигать значений, близких к $\mu_f = \pm 1/2$. Это означает, что различие между величинами E'_n и E_n на масштабе расстояний между ридберговскими уровнями $\delta E_n \sim 1/n^3$ может быть довольно значительным.

При $V_{0q} = 0$ из (30) получается выражение для ширины уровня

$$\Gamma_n = \frac{2\gamma}{\pi\nu^3}\cos^2(\pi\mu)$$

с учетом квантового дефекта μ в базисе кулоновских функций [16]. При $V_{0q} \neq 0$ имеем

$$\Gamma_n = \frac{2\gamma}{\pi\nu^3}\cos^2(\pi\nu),$$

где ν определяется из уравнения (30) для $\operatorname{tg}(\pi\nu)$. Таким образом, ширина Γ_n оказывается зависящей от сдвига уровней: чем ближе возмущенный ридберговский уровень расположен к середине ридберговского интервала $\nu = n \pm 1/2$, тем меньше его ширина и, следовательно, больше время жизни соответствующего ридберговского состояния.

Ранее формула типа (30) была получена в работе [10] для ридберговского состояния, невозмущенного ионным остовом, т. е. при $t^e_{qq} = -\operatorname{tg}(\pi\mu_l) = 0$. Видно, однако, что при $t^e_{qq} \neq 0$ ионный остов может оказывать заметное влияние на распадные характеристики возмущенных внешним полем состояний при условии $V^2_{0q} n^3 \sim t^e_{qq}$. Квантовые дефекты μ_l при малых l могут составить заметные величины $\mu_0 = 0.35$, $\mu_1 = -0.14$ для Na, так что для процесса заселения состояний P-серии $t^e_{qq} = 0.47$. Таким образом, существует область спектра, где взаимодействие ридберговского электрона с ионным остовом играет существенную роль. Для сильных полей, таких что $V^2_{0q} n^3 \gg 1$, влияние ионного остова несущественно и различие в формулах (30) и (11) работы [10] исчезает.

4. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ВОЗБУЖДАЕМЫХ РИДБЕРГОВСКИХ СОСТОЯНИЙ ПО КВАНТОВЫМ ЧИСЛАМ n

Условия селективного возбуждения n-го состояния достигается при

$$|E_0 - E_n| \ll |E_0 - E_{n'}|_{n' \neq n}$$

как при не слишком высоких, так и при больших напряженностях поля. В первом случае на возмущаемые ридберговские состояния накладывается ограничение $|\tilde{E}_0 - \tilde{E}_n| \gg |V_{0n}|$, предполагающее, что $\Gamma_0 \ll \Gamma_n$. При этом длительность лазерного импульса должна быть такой, что $\Gamma_0 t_0 \ll 1$, $\Gamma_n t_0 > 1$. В этом случае

$$|C_n(t_0)|^2 = V_{0n}^2 \frac{1}{|E_0 - E_n|^2} \gg |C_{n'}(t_0)|^2_{n' \neq n}. \quad (31)$$

При более высоких напряженностях поля

$$|V_{0n}| \sim |E_0 - E_n| \ll |E_0 - E_{n'}|_{n' \neq n}.$$

Селективность возбуждения выделенного ридберговского состояния сохраняется при дополнительном ограничении:

$$\Gamma_0 t_0 \ll 1, \quad \Gamma_n t_0 \ll 1, \quad (32)$$

так как здесь $\Gamma_0 \sim \Gamma_n$. Тогда

$$W_n = |C_n(t_0)|^2 = \\ = \frac{4V_{0n}^2}{|\tilde{E}_n - \tilde{E}_0|^2} \sin^2\left(\frac{E'_n - E'_0}{2} t_0\right). \quad (33)$$

Заметим, что при $|E'_n - E'_0| \gg \Gamma_0$, Γ_n формулой (33) воспроизводится известный результат двухуровнего приближения.

Из приведенных выше выражений следует, что, варьируя интенсивность $I \sim V_{0n}^2$, частоту ω_f и длительность t_0 лазерного импульса, можно получить наиболее благоприятные условия для селективного возбуждения ридберговского атома в фиксируемые состояния.

Во внерезонансных условиях $|E_0 - E_n| \sim \sim |E_n - E_{n\pm1}|$ возбуждается целая группа состояний. Здесь в случае сильного поля $|E_0 - E_n| \sim V_{0n}$ наибольшие интенсивности достигаются при $\Gamma_0 t_0$, $\Gamma_n t_0 \ll 1$ и для распределения вероятностей заселенностей имеет место формула $W_n = |C_n(t_0)|^2$, в которой $C_n(t_0)$ дается соответствующим выражением в (19), в котором $\tilde{E}_0$ и $\tilde{E}_n$ заменяются на вещественные величины E'_0, E'_n, характеризующие положение возмущенных полем уровней.

На рис. 2, 3 изображены типичная схема рассматриваемых ридберговских уровней для атомов водорода и натрия и характерные зависимости заселенностей ридберговских состояний от длительности лазерного импульса t_0 в ат. ед. при $V_{0q}^2 = 10^{-3}$.

Обсудим теперь структуру ридберговских волновых пакетов, возникающих при $t > t_0$ после прохождения лазерного импульса,

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \sum_n C_n(t_0) \Phi_n^{(q)}(\mathbf{r}) \exp(-iE_n(t - t_0)) \quad (34)$$

при $r > r_0$. Здесь $\Phi_n^{(q)}(\mathbf{r})$ — нормированная на единицу стационарная волновая функция ридберговского электрона q-й серии, E_n — невозмущенное полем положение n-го уровня, $\mathbf{r}$ — радиус-вектор ридберговского электрона, причем предполагается, что примешиваемое низколежащее по энергии E_0-состояние быстро затухает с ростом r на масштабе r_0.

Функцией $\Psi(\mathbf{r}, t)$ в (34) воспроизводится достаточно сложная картина в распределении электронной плотности $|\Psi(\mathbf{r}, t)|^2$ в пространстве и времени.

Отметим ее интересное свойство, являющееся следствием эквидистантности ридберговских уровней $E_n - E_{n_0} \approx \Delta n / n_0^3$ — восстановление волнового пакета при $n_0^{-3}(t - t_0) = 2\pi k$, где k — целое число, E_{n_0} — уровень, ближайший к E_0. Это явление возникает на достаточно малых временах эволюции ридберговского волнового пакета при $t - t_0 \sim 10^{-13}$–10^{-12} с в интервале значений главного квантового числа $n_0 \approx 10$–30 и по своей природе аналогично наблюдаемому при колебательном возбуждении двухатомных молекул в технике фемтосекундного эксперимента [18].

В случае атома водорода, когда квазиуровень E_0 располагается посередине между уровнями n_0 и $n + 1$, а под действием лазерного импульса возбуждается группа состояний в интервале $\Delta n \ll n_0$, амплитуда $C_n(t_0)$ при $\Delta n t_0 / n_0^3 \ll 1$ оказывается антисимметричной относительно $n' = n_0 + 1/2$: $C_{n'+\Delta n} = -C_{n'-\Delta n}$. Тогда при $\Delta n |t - t_0| / n_0^3 \ll 1$ и достаточно малых r, таких что $r^{3/2}|E| \ll 1$ ($E = -1/2n^2$), где волновая функция ридберговского электрона $\Phi_n^q(\mathbf{r})$ практически не зависит от n, возникает интерференционное подавление состояния (34). Это означает, что ридберговский электрон на короткое время вытесняется на большие расстояния от ионного остова, где его взаимодействие с полем излучения является более слабым. Заметим, что это явление реализуется в специальных физических условиях и, в отличие от эффектов, рассматриваемых в приближении Крамерса–Хеннебергера [19], не

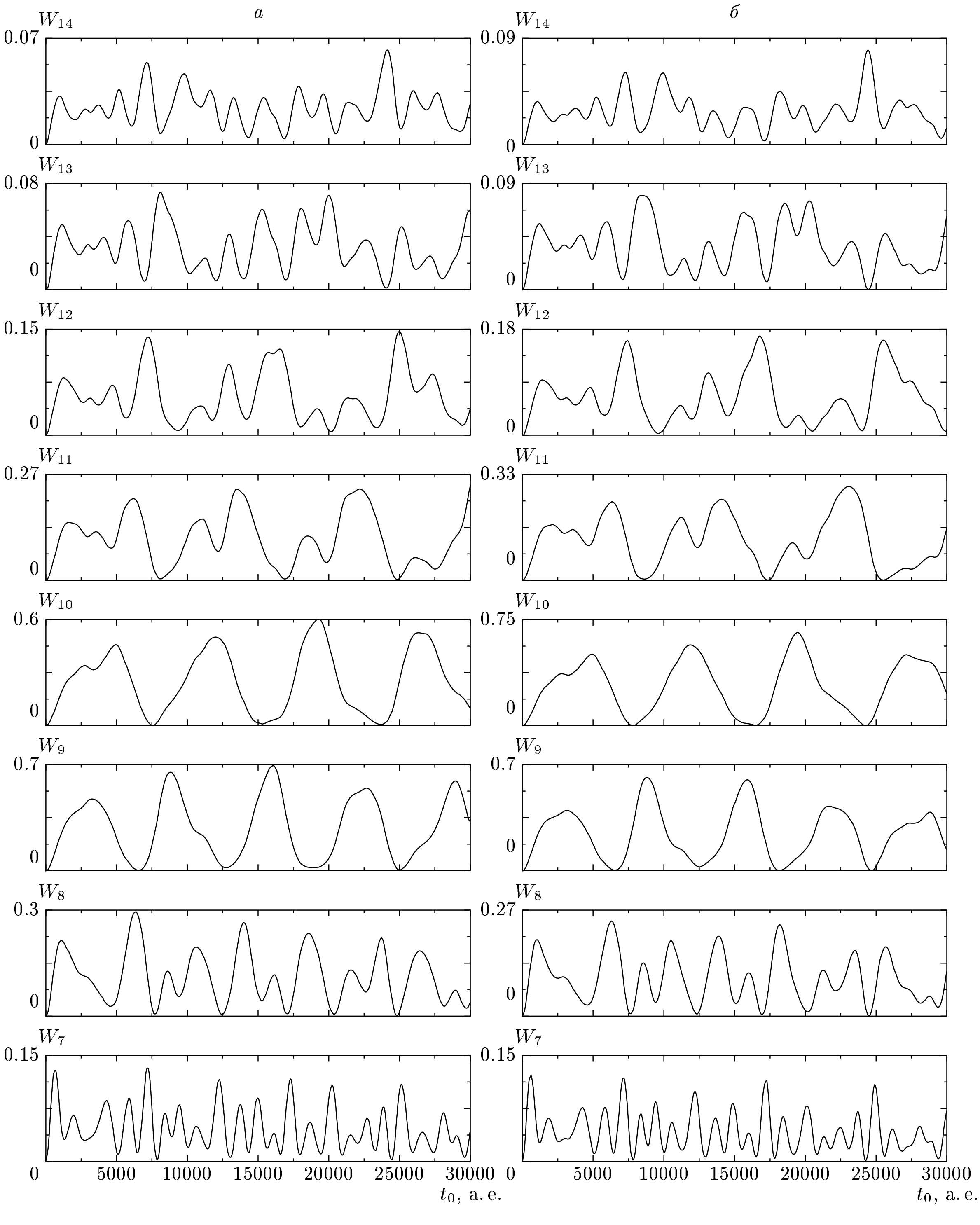

Рис. 2. Вероятности заселенностей ридберговских состояний в диапазоне $n = 7$–14 атома водорода в зависимости от длительности лазерного импульса t_0; a — $\nu_0 = (-2(E_0^0 + \omega_f))^{-1/2} = 9.5$; $б$ — $\nu_0 = 9.7$

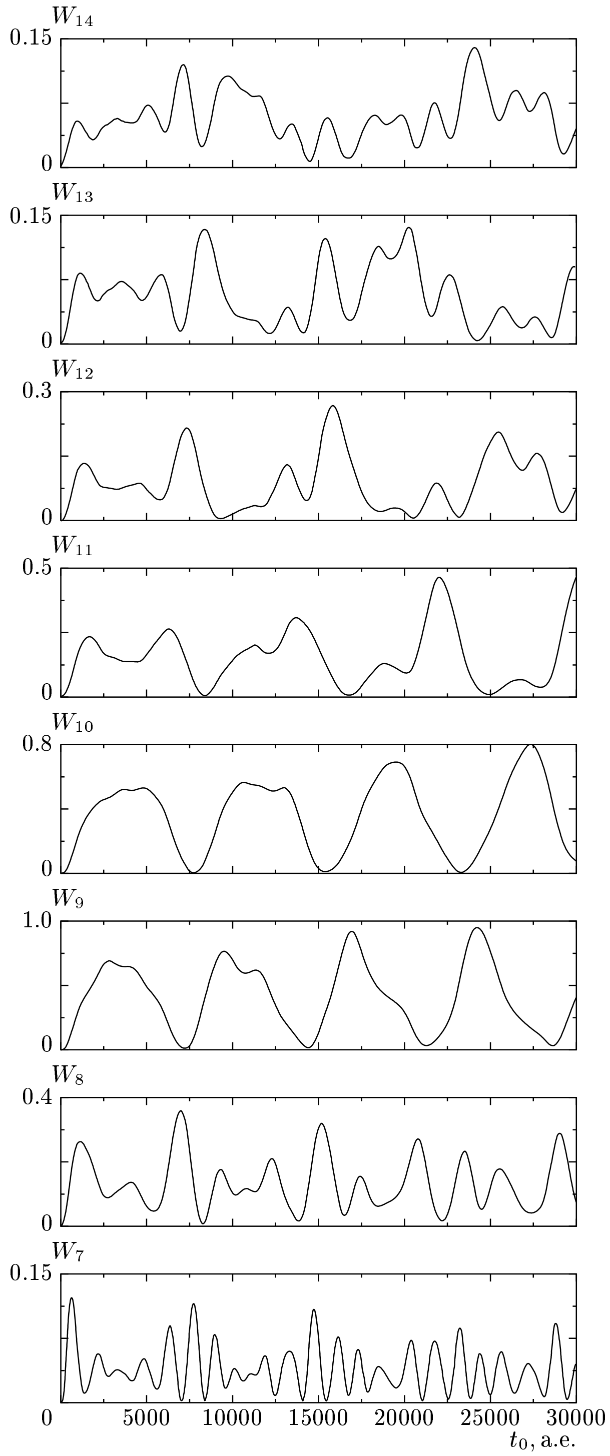

Рис. 3. Вероятности заселенностей ридберговских состояний в диапазоне $n = 7$–14 атома натрия в зависимости от длительности лазерного импульса t_0 при $\nu_0 = 9.7$

связано с изменением формы действующего на ридберговский электрон потенциала.

5. ВРАЩАТЕЛЬНОЕ ОРИЕНТИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННО-ВОЗБУЖДЕННЫХ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

В этом разделе мы кратко рассмотрим процессы возбуждения низких по энергии электронно-вращательных ридберговских состояний. Здесь можно ограничиться двухуровневым приближением, если частота Раби Ω много меньше расстояния между соседними уровнями ($\Omega \leq 1/n^3$). В рамках этой задачи, формулируемой с учетом затухания участвующих в процессе состояний, может быть рассмотрен интересный квантовый эффект — вращательное ориентирование возбужденных двухатомных молекул импульсным источником линейно поляризованного излучения. Мы рассмотрим его при условии $\Gamma_n t \leq 1$, когда ионизация является маловероятным процессом. Тогда основной анализ может быть построен на зависимости вероятности W возбуждения молекулы от полного углового момента J и от его проекции M на направление вектора $\mathbf{f}$ напряженности поля на основе простой формулы (3.7) работы [3] двухуровнего приближения

$$W_{JM} = \frac{V_{JM}^2}{\Omega^2}\sin^2(\Omega t_0),$$

где

$$\Omega = \frac{1}{2}(\Delta^2 + 4V_{JM}^2)^{1/2}, \quad \Delta = E_{JM}^0 + \omega_f - E^{J\pm 1,M},$$

$$V_{JM} = \frac{1}{2}(\mathbf{f}\cdot\mathbf{D})_{JM,J\pm 1,M}$$

— индуцированное полем взаимодействие между рассматриваемыми электронно-вращательными состояниями. Предполагается, что возбуждаемое состояние характеризуется четко выраженной колебательно-вращательной структурой. Вращательная постоянная B низкоэнергетических возбужденных состояний большинства молекул (NO, CO и т. д.) соизмерима с величиной B в основном электронном состоянии. Поэтому энергетически основное и возбужденное вращательные состояния могут быть достаточно хорошо разделены ($BJ > \Delta$). Исходному вращательному состоянию с энергией E_{JM}^0 приписывается угловой момент $J \gg 1$ и проекции M на направления вектора $\mathbf{f}$ поляризации внешнего излучения. В процессе прямого перехода $J, M \to J \pm 1, M$ величина M является сохраняющейся. Интересно проследить зависимость возбуждаемых (за счет дипольного перехода) состояний от M на фоне равномерного

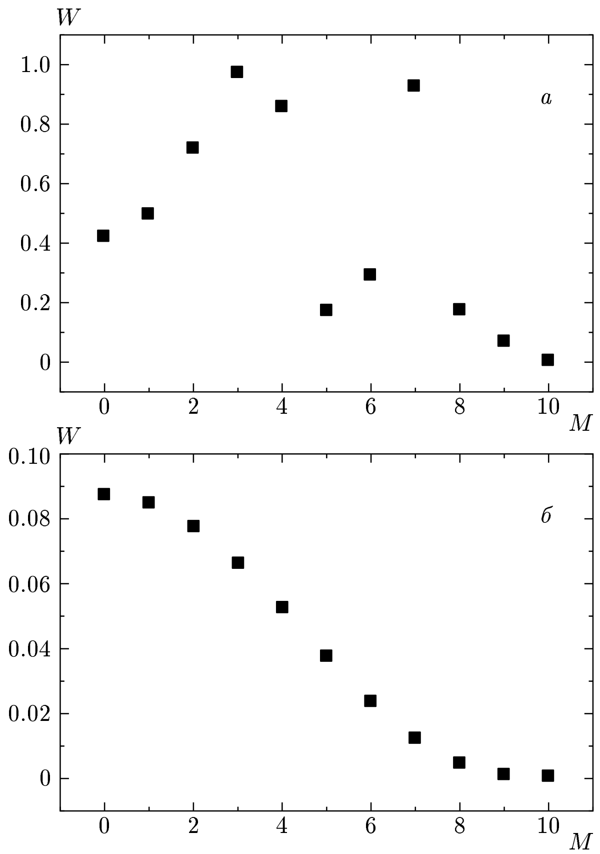

Рис. 4. Характерные распределения электронно-возбужденных молекул NO по проекциям M вращательного углового момента для различных характеристик возбуждающего лазерного импульса при $J = 10$: a — нулевой дефект резонанса, формула (35) при $V_{J0}t_0 = 15$; $б$ — $\Delta \gg V_{J0}$, формула (36) при $2\pi k\, V_{J0}^2/\Delta^2 = 0.3$

по M распределения в исходных вращательных состояниях молекулы, учитывая, что [20]

$$V_{JM,J\pm1,M} = V_{J0}\sqrt{1-\frac{M^2}{J^2}},$$

где

$$V_{J0} = \frac{1}{2}(\mathbf{f}\cdot\mathbf{D})_{J0,J\pm1,0}$$

— полевое взаимодействие резонирующих состояний при $M = 0$.

При нулевом дефекте резонанса $\Delta = 0$ для $W(J,M)$ имеет место следующая зависимость:

$$W(J,M) = \sin^2\left(V_{J0}\sqrt{1-\frac{M^2}{J^2}}t_0\right). \qquad (35)$$

В другом предельном случае $\Delta \gg |V_{J0}|$, представляя Ω в виде

$$\Omega = \frac{1}{2}\Delta + \frac{V_{JM}^2}{\Delta},$$

и при специальном подборе длительности t_0 лазерного импульса, такого что $t_0 = 2\pi k/\Delta$, где k целое число, получаем

$$W = \frac{V_{JM}^2}{\Omega^2}\sin^2\frac{V_{JM}^2 t_0}{\Delta} \propto \propto \sqrt{1-\frac{M^2}{J^2}}\sin^2\left[2\pi k\frac{V_{J0}^2}{\Delta^2}\left(1-\frac{M^2}{J^2}\right)\right]. \qquad (36)$$

Поэтому при различных значениях величин V_{J0} и t_0 возникают различные распределения вероятностей возбуждения от M, причем эти распределения могут варьироваться в достаточно широких пределах. Для рассмотренного выше процесса принципиальное значение имеет тот факт, что в нем выделяются энергетические неразличимые состояния.

На рис. 4 изображены характерные распределения электронно-возбужденных молекул по проекциям M вращательного углового момента для различных параметров возбуждающего лазерного импульса.

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Настоящая работа выполнена в рамках общей программы исследований по проблеме формирования высоковозбужденных ридберговских состояний атомов и молекул под действием лазерного излучения. Рассмотрение основывается на достаточно распространенных упрощениях формы импульса, предполагающих мгновенное включение и выключение периодического во времени возмущения. Однако и в этом приближении возникает необходимость в новых подходах к этой важной в практическом отношении проблеме из-за сложности традиционного анализа многоуровневых систем.

Нами показано, что рассматриваемая задача сводится к определению положения и ширин уровней исследуемой системы в поле монохроматического лазерного излучения той же частоты и напряженности, которые используются в импульсном режиме. Поэтому здесь вместо прямого решения нестационарного уравнения Шредингера может применяться стационарный метод матрицы радиационных столкновений [14–16]. В стационарной формулировке многие исследования уже выполнены [21] и их результаты могут напрямую использоваться в задачах об импульсном возбуждении сложных (по сравнению с ранее изученными) квантовых систем. При этом может учитываться влияние ионного остова и его сложная колебательно-вращательная структура в молекулах, приводящая к различным формам (в различных областях спектра) неадиабатической связи электронного и ядерного движений. В интегральной формулировке метод матрицы радиационных столкновений сводит задачу к решению трансцендентных уравнений, которые при не слишком высоких напряженностях поля (см. условие (6)) решаются в два этапа. Сначала в пренебрежении уширением уровней находится их положение. Затем из тех же уравнений выводятся аналитические формулы, устанавливающие связь ширин уровней с их положением внутри характерных ридберговских интервалов.

Полученные результаты демонстрируют возможность стабилизации отдельных ридберговских состояний или групп состояний в соответствии с предсказаниями многочисленных работ, посвященных этой тематике для более простых случаев. В настоящей работе эффект стабилизации продемонстрирован также на особенностях поведения ридберговских волновых пакетов.

В заключение отметим, что пренебрежение в рассматриваемой модели конечным нарастанием и спадом фронта лазерного импульса может привести к некоторым погрешностям в полученных результатах. Если, однако, характерное время τ нарастания–спада импульса удовлетворяет условию

$$|V_{0n}|\,\tau \ll 1,$$

этот эффект может быть учтен по теории возмущений и не принципиален относительно основных выводов и результатов настоящей работы.

Авторы признательны Г. В. Голубкову за полезные обсуждения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Трюбеле, А. Х. Зивейл, УФН **161**, 69 (1991).
2. В. В. Лозовой, О. М. Саркисов, С. Я. Уманский, Хим. физика **14**, 83 (1995).
3. Н. Б. Делоне, В. П. Крайнов, *Атом в сильном световом поле*, Энергоиздат, Москва (1984).
4. А. Н. Андрюшин, А. Е. Казаков, М. В. Федоров, ЖЭТФ **76**, 1907 (1979).
5. А. Н. Андрюшин, А. Е. Казаков, М. В. Федоров, ЖЭТФ **82**, 91 (1982).
6. Н. П. Полуэктов, М. В. Федоров, ЖЭТФ **114**, 821 (1998).
7. S. H. Tersini, P. Gaspard, and S. A. Rice, J. Chem. Phys. **93**, 1670 (1990).
8. М. В. Федоров, КЭ **28**, 19 (1999).
9. П. П. Полуэктов, М. В. Федоров, ЖЭТФ **117**, 913 (2000).
10. M. Yu. Ivanov, Phys. Rev. A **49**, 1165 (1994).
11. Е. А. Волкова, А. М. Попов, О. В. Тихонов, ЖЭТФ **116**, 1929 (1999).
12. Г. К. Иванов, Г. В. Голубков, С. В. Дрыгин, ЖЭТФ **107**, 1503 (1995).
13. М. Е. Суханов, В. П. Крайнов, ЖЭТФ **113**, 573 (1998).
14. G. K. Ivanov, Chem. Phys. Lett. **135**, 89 (1987).
15. Г. К. Иванов, А. С. Вартазарян, Г. В. Голубков, ДАН **303**, 390 (1998).
16. Г. К. Иванов, Г. В. Голубков, ЖЭТФ **99**, 1404 (1991).
17. Г. К. Иванов, Г. В. Голубков, Д. М. Манаков, ЖЭТФ **106**, 1306 (1994).
18. О. М. Саркисов, С. Я. Уманский, Успехи химии **70**, 515 (2001).
19. W. C. Henneberger, Phys. Rev. Lett. **21**, 838 (1968).
20. К. В. Никольский, *Квантовая механика молекул*, Гос-Тех-Теор. изд-во, Москва (1934).
21. Г. К. Иванов, Г. В. Голубков, ЖЭТФ **115**, 1987 (1999).