Письма в ЖЭТФ, том 64, вып.1, стр.13 - 18

МНОГОФОТОННОЕ ВОЗБУЖДЕНИЕ МОЛЕКУЛ И СПЕКТР КВАЗИЭНЕРГИИ АНГАРМОНИЧЕСКОГО ОСЦИЛЛЯТОРА

*С.Н.Гордиенко, А.В.Демьяненко**

Институт теоретической физики им. Л.Д.Ландау РАН
142432 Черноголовка, Московской обл., Россия

**Институт спектроскопии РАН*
142092 Троицк, Московской обл., Россия

Поступила в редакцию 6 июня 1996 г.

Множество уровней квазиэнергии ангармонического осциллятора в сильном переменном внешнем поле распадается на два семейства, переходы между которыми запрещены в силу большой величины параметра квазиклассичности вынужденных колебаний, вызванных внешним полем. Это позволяет объяснить результаты ряда экспериментов по многофотонному возбуждению молекул ИК излучением.

PACS: 33.70.-w

В настоящее время накоплен большой экспериментальный материал по многофотонному возбуждению (МФВ) сильным резонансным ИК излучением (на частоте перехода $0 \to 1$) молекул газа в условиях, когда можно пренебречь как столкновениями, так и эффектом Доплера [1–3]. Установлено, что хотя для многих молекул выход из резонанса за счет ангармонизмов при реальных значениях ширин линии лазерного излучения и возбуждаемых колебательных уровней происходит уже для второго колебательного уровня [1], значительная часть молекул возбуждается до очень высоких колебательных состояний. Кроме того, сам процесс возбуждения часто протекает таким образом, как будто существуют два различных сорта молекул: первые беспрепятственно поглощают ИК излучение и возбуждаются вплоть до границы диссоциации, а вторые "застревают" на нижних колебательных уровнях. Качественная картина колебательного распределения при МФВ CF_3Br, демонстрирующая возникновение ансамбля "горячих" и "холодных" молекул, приведена на рис.1 [4].

Многочисленные попытки теоретического описания приведенных экспериментальных данных, основанные на представлениях о квазиконтинууме, узком вращательном и колебательном "горле" [5–7], до сих пор не привели к достаточно ясному пониманию физики МФВ по крайней мере на нижних колебательных уровнях и не смогли объяснить механизма формирования двух ансамблей и их динамики.

В качестве модели, описывающей взаимодействие колебательной моды с (почти) резонансным ИК излучением, рассмотрим гамильтониан

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial q^2} + \frac{m\omega_0^2}{2}q^2 + \frac{\alpha}{3}q^3 + \frac{\beta}{4}q^4 - fq\cos(\omega t + \theta), \qquad (1)$$

где f,θ – величина и фаза внешнего поля (ниже мы рассмотрим случай медленной зависимости этих величин от времени; пока же будем считать их постоянными). Подобная модель очевидна в случае двухатомной молекулы, а также применима для описания МФВ в многоатомных молекулах, для которых разность частот между модами превышает межмодовый ангармонизм.

Несколько забегая вперед, укажем, что в окрестности резонанса поведение слабонелинейного осциллятора качественно отличается от поведения обычно

рассматриваемого гармонического осциллятора. Заметим, что для слабоангармонического осциллятора существует частотный интервал, в котором могут реализовываться два различных типа вынужденных колебаний (на рис.2 изображена амплитуда установившихся колебаний слабоангармонического классического осциллятора как функция частоты [8,9]; колебания с амплитудой, соответствующей штриховой линии, неустойчивы [9]). В дальнейшем при квантовом рассмотрении будет показано, что указанным двум типам вынужденных колебаний и соответствуют два различных поведения молекул при МФВ возбуждении.

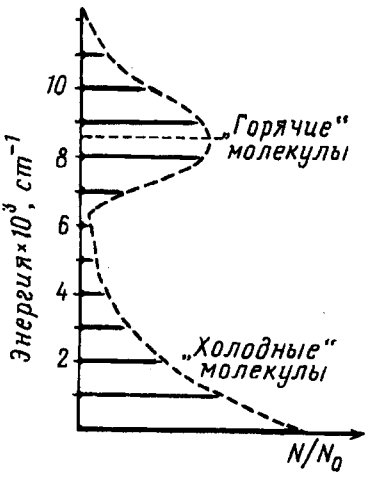

Рис.1. Качественная картина колебательного распределения при МФВ CF_3Br [1]

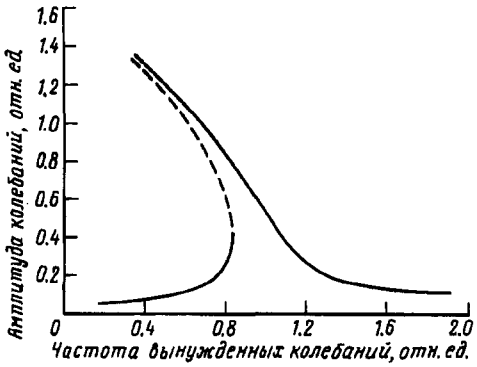

Рис.2. Резонансная кривая для возбуждения классического слабоангармонического осциллятора. Штриховой кривой показан участок неустойчивых амплитуд

Изучению гамильтониана (1) посвящено значительное число работ (см., например, [10–14]), однако принципиальное изменение поведения слабоангармонического осциллятора вблизи резонанса требует учета в рамках стандартной нестационарной теории возмущений числа членов, растущего с ростом амплитуды внешнего поля и очень большого в случае квазиклассических вынужденных колебаний. Последнее приводит в указанной ситуации к нетривиальным эффектам и необходимости специального формализма, приспособленного для их описания.

Рассмотрим спектр квазиэнергии и квазиэнергетические волновые функции [15–17] гамильтониана (1), то есть будем искать решения нестационарного уравнения Шредингера, подчиненные условию

$$\psi(t+T,q)=e^{-i\epsilon T}\psi(t,q), \quad T=\frac{2\pi}{\omega}. \tag{2}$$

Для построения теории возмущений для квазиэнергетических функций заметим, что если квазиэнергетической функции ψ с квазиэнергией ϵ поставить в соответствие функцию

$$\phi(t,q)=e^{i\epsilon t}\psi(t,q), \tag{3}$$

то последнюю можно рассматривать как собственную функцию самосопряженного оператора (гамильтониана)

$$\hat{h} = \hat{H} - i\hbar\frac{\partial}{\partial t}, \tag{4}$$

определенного на пространстве T-периодических по t функций со скалярным произведением

$$(\phi_1, \phi_2) = \frac{1}{T}\int\limits_{-\infty}^{+\infty} dq \int\limits_{t}^{t+T} d\tau\, \phi_1^*(\tau, q)\phi_2(\tau, q). \tag{5}$$

Из сказанного сразу же следует полнота системы квазиэнергетических функций в введенном функциональном пространстве, причем в "базис" входят в качестве различных векторов функции, соответствующие всем квазиэнергиям из последовательности $\epsilon + \omega k$, где k — произвольное целое число. Кроме того, теория возмущений для квазистационарных состояний может быть развита по схеме обычной стационарной теории возмущений, но с использованием гамильтониана $\hat{h}$.

Спектр квазиэнергий гармонического осциллятора, соответствующего (1) при отбрасывании ангармонизмов, хорошо известен [17]

$$\epsilon_{n,k} = \left(n + \frac{1}{2}\right)\omega_0 + k\omega - \frac{1}{4m\hbar}\frac{f^2}{\omega_0^2 - \omega^2}, \tag{6}$$

где n — неотрицательное целое число, а k — произвольное целое число. Собственная функция оператора $\hat{h}_0$ (последний получается из оператора $\hat{h}$ при обращении в нуль ангармонизмов), соответствующая собственному значению $\hbar\epsilon_{n,k}$, записывается как

$$\phi_{n,k}(t, q) = b_n H_n\left(x\sqrt{\frac{m\omega_0}{\hbar}}\right)\exp\left(-\frac{m\omega_0}{2\hbar}x^2 + in\omega t + i\frac{m}{\hbar}x\dot{\eta}(t) + \frac{i}{\hbar}\int\limits_0^t L(\eta(\tau))\,d\tau\right), \tag{7}$$

где $x = q - \eta(t)$, а b_n, H_n, $L(\eta(\tau))$ — нормировочная константа, n-ый полином Эрмита и значение лагранжиана гармонического осциллятора в момент времени τ на траектории $\eta(t)$, описывающей его вынужденные колебания:

$$\eta(t) = \frac{f}{m}\frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2}\cos(\omega t + \theta).$$

Заметим, что при $\omega = \omega_0$ спектр квазиэнергии неопределен из-за обращения в бесконечность одного из слагаемых, что соответствует отсутствию установившихся колебаний в случае точного резонанса [15].

Согласно (6), (7) для любой собственной функции оператора $\hat{h}_0$ в интервале энергий порядка $\hbar(\omega - \omega_0)$ вокруг ее собственного значения существуют другие собственные функции с ненулевым матричным элементом операторов q^3 и q^4 между ними и исходной функцией. Таким образом, вблизи резонанса оказываются существенными даже малые ангармонизмы, что полностью соответствует вышеизложенной классической картине.

Будем искать собственные функции оператора $\hat{h}$, соответствующего гамильтониану (1), в виде

$$\phi(t,q) = \chi(q-\xi(t)) \exp\left(ik\omega t + i\frac{m}{\hbar}\dot{\xi}(t)(q-\xi(t)) + \frac{i}{\hbar}\int_0^t L(\xi(\tau))\,d\tau\right), \tag{8}$$

где $\chi(q)$, $\xi(t)$ – неизвестная функция от координат и T-периодическая функция времени, соответственно, а L – лагранжиан рассматриваемого нелинейного осциллятора:

$$L = \frac{m\dot{q}^2}{2} - \frac{m\omega_0^2}{2}q^2 - \frac{\alpha}{3}q^3 - \frac{\beta}{4}q^4 + fq\cos(\omega t + \theta).$$

Вычисляя среднее значение оператора $\hat{h}$ по произвольной функции вида (8) согласно введенному в (5) скалярному произведению и производя варьирование в классе функций такого же вида (вариации подвергается как функция $\xi(t)$, так и $\chi(q)$), находим, что $\xi(t)$ подчинено уравнению (см. (13), (14))

$$m\ddot{\xi} + m\omega_0^2\xi + \alpha\xi^2 + \beta\xi^3 = f\cos(\omega t + \theta) \tag{9}$$

и условию T-периодичности одновременно, а функция $\chi(q)$ является собственной функцией оператора

$$\hat{h}_{eff} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial q^2} + k\omega + \left(\alpha\overline{\xi^2} + \beta\overline{\xi^3}\right)q + \left(\frac{m\omega_0^2}{2} + \frac{3\beta\overline{\xi^2}}{2} + \alpha\overline{\xi}\right)q^2 + \left(\frac{\alpha}{3} + \beta\overline{\xi}\right)q^3 + \frac{\beta}{4}q^4, \tag{10}$$

где черта над буквой означает усреднение по периоду (область применимости (8)–(10) указана ниже). Вынужденные колебания, возникающие в (9), даются выражением

$$\xi(t) = b + a\cos(\omega t + \theta) + \ldots, \tag{11}$$

где многоточием обозначены члены более высокого порядка по ангармонизмам, а для величин a и b справедливы уравнения

$$\left(\omega_0^2 - \omega^2\right)a + \frac{3\beta}{2m}a^3 = \frac{f}{m}, \quad b = -\frac{\alpha a^2}{2m\omega_0}. \tag{12}$$

Гамильтониан (10) описывает слабоангармонический осциллятор, и не составляет труда выписать в низших порядках теории возмущений его собственные функции и собственные значения. Нетривиальным является то, что в той области частот внешней силы, где первое из уравнений (12) имеет более чем одно решение, возникают два различных эффективных гамильтониана. Каждый из этих гамильтонианов описывает свою часть из полного числа уровней квазиэнергии (1). Мы не рассматриваем эффективный гамильтониан, соответствующий неустойчивым вынужденным колебаниям, так как в квазиклассическом приближении серии собственных функций сосредоточены в окрестности устойчивых классических траекторий [18] (в рамках метода настоящей работы это означает, что для гамильтониана, соответствующего неустойчивым траекториям, нельзя ограничиваться варьированием в классе функций, представимых в виде (8)). Легко видеть, что для справедливости (8)–(10) необходимо выполнение неравенства

$$\overline{\xi^2} \gg \frac{\hbar}{m\omega_0}, \tag{13}$$

а функция $\chi(q)$ в нулевом порядке теории возмущений может быть представлена произведением полинома Эрмита на экспоненту аналогично (7) при всех n, удовлетворяющих неравенству

$$\overline{\xi^2} \gg \frac{\hbar}{m\omega_0}(2n+1), \tag{14}$$

так как при больших n нарушается приближение, в котором получено уравнение (9).

Таким образом, в спектре квазиэнергии слабоангармонического осциллятора выделяются две серии "слабоангармонических" уровней

$$\epsilon_{n,k} = \left(n+\frac{1}{2}\right)\omega_{1,2} + k\omega + \frac{3}{8}\beta\left(\frac{\hbar}{m\omega_{1,2}}\right)^2\left(n^2+n+\frac{1}{2}\right) + \gamma_{1,2}, \tag{15}$$

где $\gamma_{1,2}$ – несущественные для дальнейшего числа, зависящие только от рассматриваемой ветви вынужденных колебаний, а

$$\omega_{1,2}^2 = \omega_0^2 + \frac{3\beta\overline{\xi_{1,2}^2}}{m}, \tag{16}$$

причем матричные элементы (в смысле (5)) между функциями различных серий равны нулю в силу неравенства (13). В (15) считается, что числа α и β имеют один порядок малости; это не всегда верно, но рассмотрение других случаев не вносит ничего принципиально нового.

Указанное расщепление квазиэнергетического спектра на две компоненты, между которыми из-за справедливости неравенства (13) запрещены переходы, может, по нашему мнению, объяснить наблюдаемое экспериментально возникновение двух ансамблей молекул [1–3].

Покажем, что возбуждение молекул, принадлежащих разным ансамблям (то есть компонентам квазиэнергетического спектра), происходит совершенно поразному. Если f и θ меняются бесконечно медленно, то молекула будет находиться в состоянии с одними и теми же квазиэнергетическими числами n и k. Рассмотрим переходы, вызванные медленным изменением огибающей внешнего поля, для простоты приняв

$$f(t) = \frac{f_0}{\sqrt{\pi(1+(t/\tau_0)^2)}}. \tag{17}$$

Характер возникающих переходов зависит от соотношения между величинами расстройки $\delta = \omega_0 - \omega$, ширины линии излучения $1/\tau_0$ и нелинейных эффектов, определяемых внешним полем $f(t)$. Ограничимся изучением лишь одного случая. Во-первых, будем рассматривать лишь случай достаточно существенной отстройки в область частот, где существуют два типа устойчивых вынужденных колебаний

$$\beta\delta < 0, \quad |\delta| \ll \omega_0, \quad \kappa = \frac{3|\beta|f_0^2}{16m^3\omega_0^3|\delta|^3} \ll 1, \quad \delta = \omega_0 - \omega, \tag{18}$$

когда амплитуды различных вынужденных колебаний отличаются особенно значительно

$$a_1 = \frac{f}{2m\omega_0\delta}, \quad a_2 = \left(\frac{2f}{3\beta}\right)^{1/3}. \tag{19}$$

Во-вторых, наибольший интерес представляет случай узкой линии лазерного излучения, то есть $|\delta|\tau_0 \gg 1$. В этих условиях изменение медленной огибающей

можно рассматривать как адиабатическое возмущение, и для вероятности перехода из состояния с $n = n_1$ в состояние с отличным от n_1 квантовым числом $n = n_2$ в серии квазиэнергетических состояний, соответствующих вынужденным колебаниям с амплитудой a_1, записать

$$w_{n_1,n_2} \sim \exp(-p\kappa|\delta|\tau_0), \quad p = |n_1 - n_2|, \tag{20}$$

а для аналогичного перехода в серии квазиэнергетических состояний, соответствующих колебаниям с амплитудой a_2,

$$w_{n_1,n_2} \sim \exp\left(-p\left(\frac{3\delta}{\omega_0}\right)^2 \kappa|\delta|\tau_0\right). \tag{21}$$

Таким образом, вероятность перехода формируется под влиянием значительного ее увеличения за счет нелинейностей [11] (в случае чисто гармонического осциллятора в показатель экспоненты входила бы величина $-p|\delta|\tau_0$) и одновременно тенденцией к ее уменьшению за счет выхода из резонанса (показатели экспонент растут по модулю с ростом f_0).

Поскольку показатели экспонент (20), (21) предполагаются большими числами (для области применимости (20), (21) существенны также (12)–(14)), вероятности переходов, описываемые указанными выражениями, могут различаться во много раз.

Вероятности переходов, определяемые (20), (21), очень чувствительны к форме медленной огибающей. Рассмотренный частный случай характеризуется тем, что из-за полюсов в $f^2(t)$, определяемой (17), положение особых точек у $\omega_{1,2}$ слабо зависит от величины f_0. Последнее неверно уже для импульса гауссовой формы, что приводит к изменению конкретного вида функциональной зависимости вероятностей переходов от амплитуды и длительности импульса.

В настоящей работе мы не рассматривали вопросов, связанных с вращательным спектром молекулы, однако в действительности его учет не меняет качественно картины МФВ сильным ИК полем.

Авторы выражают искреннюю благодарность С.И.Анисимову за интерес к работе и обсуждение ее метода и результатов, а также Е.А.Рябову за полезную дискуссию и важные критические замечания.

---

1. В.С.Летохов, Е.А.Рябов, А.А.Макаров и др., *Лазерная спектроскопия колебательно-возбужденных молекул*, М.: Наука, 1990.
2. В.С.Летохов, *Нелинейные селективные фотопроцессы в атомах и молекулах*, М.: Наука, 1983.
3. J.Hudgens and J.D.McDonald, J. Chem. Phys. **76**, 173 (1982).
4. Ю.С.Должиков, В.С.Летохов, А.А.Макаров и др., ЖЭТФ **90**, 1982 (1986).
5. В.С.Летохов, А.А.Макаров, ЖЭТФ **63**, 2064 (1972).
6. М.Робинсон, К.Холбрук, *Мономолекулярные реакции*, М.: Мир, 1975.
7. R.H.Page, Y.T.Lee, and Y.R.Shen, Phys. Rev. Lett. **59**, 1293 (1987).
8. П.П.Моисеев, *Асимптотические методы нелинейной механики*, М.: Наука, 1981.
9. Н.Н.Боголюбов, Ю.А.Митропольский, *Асимптотические методы в теории нелинейных колебаний*, М.: Наука, 1974.
10. М.В.Кузьмин, В.Н.Сазонов, Квантовая электроника **6**, 539 (1979).
11. В.И.Горчаков, В.Н.Сазонов, Квантовая электроника **4**, 1673 (1977).
12. М.В.Кузьмин, В.Н.Сазонов, ЖЭТФ **73**, 422 (1977).
13. М.В.Федоров, ЖЭТФ **73**, 134 (1977).
14. В.И.Горчаков, В.Н.Сазонов, ЖЭТФ **70**, 467 (1976).
15. Я.Б.Зельдович, УФН **110**, 139 (1973).
16. Н.Л.Манаков, Л.П.Раппопорт, А.Г.Файнштейн, Известия АН СССР **45**, 2401 (1981).
17. В.С.Попов, А.М.Переломов, ЖЭТФ **57**, 1684 (1969).
18. В.П.Маслов, *Комплексный метод ВКБ в нелинейных уравнениях*, М.: Наука, 1977.