

## ПРЕДИССОЦИАЦИЯ МОЛЕКУЛ O<sub>2</sub> В СИЛЬНОМ ЛАЗЕРНОМ ПОЛЕ

Ю. В. Меньшова

Санкт-Петербургский научно-исследовательский  
и проектно-конструкторский институт “Атомэнергопроект”,  
Суворовский пр., 2А, Санкт-Петербург, 193036, Россия  
e-mail: ula\_menshova@mail.ru

В настоящей работе рассчитывались зависимость вероятности преддиссоциации от интенсивности лазерного поля и от длины волны. Определены пороги преддиссоциации, а также рассмотрены границы применимости модели Ландау - Зинера. Колебательные спектры для адиабатических термов молекулы O<sub>2</sub> находили из диагонализации гамильтониана в базисе осцилляторных функций, а сами термы аппроксимировали аналитически полиномами, зависящими от межъядерного расстояния.

### Введение

В результате взаимодействия молекул с интенсивным лазерным полем возникают нелинейные эффекты, изучение которых выявляет новые закономерности в динамике молекулярных процессов [1–3]. Так, в присутствии поля кардинально меняется картина колебательных спектров молекул. В качестве метода теории были использованы следующие приближения: формализм одетых состояний, приближение двух состояний, дипольное приближение и метод неадиабатических переходов.

В настоящей работе в качестве двух-атомной молекулы выбрана молекула O<sub>2</sub>, имеющая большое значение в изучении атмосферы Земли и многих физических и химических процессов.

### Приближение двух состояний

Гамильтониан молекулы имеет вид

$$\mathbf{H}_{mol} = \mathbf{T}_{nuc}(R) + \mathbf{H}_{el}(\{\mathbf{r}_k\}, R), \quad (1)$$

где  $\mathbf{T}_{nuc}(R)$  – кинетическая энергия ядер,  $\{\mathbf{r}_k\}$  – координаты электронов,  $\mathbf{H}_{el}(\{\mathbf{r}_k\}, R)$

содержит электронные термы и кинетическую энергию электронов. В приближении Борна - Оппенгеймера собственные функции гамильтониана являются адиабатическими термами, зависящими от межъядерного расстояния  $R$ :

$$\mathbf{H}_{el}|\phi(\{\mathbf{r}_k\}, R)\rangle = U_i(R)|\phi(\{\mathbf{r}_k\}, R)\rangle.$$

Здесь  $R$  рассматривается как параметр. В приближении одетого состояния гамильтониан квантованного лазерного поля частоты  $\omega_L$   $\mathbf{H}_L|n\rangle = \omega_L(n+1/2)|n\rangle$  становится частью общего гамильтониана системы «молекула + поле»

$$\mathbf{H}_{tot} = \mathbf{T}_{nuc}(R) + \mathbf{H}_{el}(\{\mathbf{r}_k\}, R) + \mathbf{H}_L + \mathbf{V} \quad (2)$$

где  $\mathbf{V}$  – взаимодействие между полем и молекулой. (Здесь и далее мы пользуемся атомной системой единиц.)

В качестве теоретического метода рассмотрения задачи движения ядер используется приближение двух состояний. Адиабатические электронные термы взаимодействуют между собой под действием электромагнитного поля, и в общем случае данное взаимодействие должно быть учтено в гамильтониане. На практике же

оказывается, что взаимодействие между каждой парой термов заметно изменяет их вид только в небольшой области вблизи точки квазипересечения адиабатических термов. Термы этих состояний выбираются таким образом, чтобы точка квазипересечения в присутствии поля была единственной у данной пары термов.

Рассмотрим уравнение для нахождения адиабатических потенциалов молекулы в присутствии электромагнитного поля

$$\mathbf{H}|\Phi_i\rangle = E_i(R)|\Phi_i\rangle \quad (3)$$

где  $\mathbf{H} = \mathbf{H}_{\text{tot}} - \mathbf{T}_{\text{nuc}}(R)$ , а  $|\Phi_i\rangle$  – электронные состояния молекулы в поле.

Молекулярный переход, индуцированный электромагнитным полем, возможен только с поглощением или излучением фотона [2]. В этом случае можно записать гамильтониан в (3) как сумму несвязанных гамильтонианов размера  $2 \times 2$ : , где  $\mathbf{H} = \sum_n \mathbf{H}_n$

$$\mathbf{H}_n = \begin{bmatrix} U_1(R) + (n+1)\omega_L & g(R) \\ g(R) & U_2(R) + n\omega_L \end{bmatrix}, \quad (4)$$

$n$  – число квантов поля с частотой  $\omega_L$ .

Диагональные матричные элементы в (4) представляют собой адиабатические потенциальные кривые молекулы в присутствии поля, пересекающиеся в точке  $R = R_c$ . Константа связи в дипольном приближении выражается следующим образом:

$$g(R) = 1/2 \langle \varphi_1 | \mathbf{D} \cdot \mathbf{E} | \varphi_2 \rangle$$

Здесь  $\mathbf{E} = E \mathbf{e}$ ,  $E$  – напряженность электрического поля,  $\mathbf{e}$  – вектор поляризации электромагнитного излучения. В общем случае напряженность электрического поля зависит от  $n$ , но в сильных полях, где  $n \gg 1$ ,  $n + 1 \sim n$ , и можно выразить напряженность  $E$  через интенсивность поля  $I$  [2]

$$E/2 = \sqrt{2\pi \cdot I/c},$$

где  $c$  – скорость света.

Тогда

$$g(R) = 1/2 \langle \varphi_1 | \mathbf{D} \cdot \mathbf{e} | \varphi_2 \rangle E = \\ = (E/2) \cdot \mathbf{D}_{12} \cdot \mathbf{e} = 1/2 \cdot ED_{12} \cos \alpha$$

$\alpha$  – угол между векторами  $\mathbf{e}$  и  $\mathbf{D}$ .

Усреднив  $g^2(R)$  по возможным ориентациям молекулы (что эквивалентно усреднению по углу  $\alpha$ ), получим

$$g^2(R) = |1/2 \cdot ED_{12}|^2 \langle \cos^2 \alpha \rangle = 1/2 \cdot |1/2 \cdot ED_{12}|^2$$

Диагонализация матрицы (4) дает собственные значения адиабатической энергии в присутствии поля  $E_{1,2}(R)$ :

$$E_{1,2}(R) = 1/2(U_1(R) + \omega_L + U_2(R)) \pm \\ \pm 1/2 \sqrt{\delta^2 + \omega_R^2}, \quad (5)$$

$$\delta = U_1(R) + \omega_L - U_2(R)$$

$$\omega_R = 2g(R).$$

В выражении (5) вырождение в точке  $R_c$  снимается, и получаются две адиабатические кривые  $E_{1,2}(R)$ .

Для изучения применимости рассматриваемой модели была выбрана молекула кислорода. В статье [4] приведены потенциальные кривые валентных состояний  $O_2$ , из числа которых была выбрана пара термов, между которыми возможен переход согласно стандартным правилам отбора для дипольных переходов. Этим правилам отбора удовлетворяют электронные состояния молекулы  $O_2$   $X^3\Sigma_g^-$ ,  $V^3\Sigma_u^-$ , колебательные переходы между которыми находятся в полосе системы Шумана–Рунге (по данным работы [4]).

**Зависимости матричного элемента электронного дипольного момента от межъядерного расстояния**

Матричный элемент дипольного момента  $D_e^{m m'}$  между электронными состояниями  $m$  и  $m'$  существенно зависит от межъядерного расстояния  $R$ . Теоретические расчеты матричного элемента дипольного момента до настоящего времени остаются практически нерешенной задачей, поэтому для определения зависимостей дипольного момента от межъядерного расстояния были предложены различные полуэмпирические методики. Для настоящего расчета использовалось выражение дипольного матричного элемента через силу электронного перехода, зависимость которой от  $R$  представлена в [6].

**Модель Ландау–Зинера и вероятность преддиссоциации**

Переходы из некоторых колебательных состояний верхнего адиабатического терма происходят с выходом на диссоциативный предел нижнего терма. Это явление называется преддиссоциацией.

Вероятность преддиссоциации вычисляется как вероятность туннельного перехода между адиабатическими состояниями в точке псевдопересечения. Для этой цели удобно использовать модель Ландау–Зинера, которая проще всего формулируется в терминах системы двух связанных уравнений для функций движения ядер  $\chi_{1,2}$  [6]. Эта система имеет вид

$$1/2\mu \frac{d^2}{d(R-R_c)^2} \chi_1 + \left[ E_0 - U(R_c) + \frac{d}{d(R-R_c)} U_1(R_c)(R-R_c) \right] \chi_1 + g(R)\chi_2 = 0$$

$$1/2\mu \frac{d^2}{d(R-R_c)^2} \chi_2 + \left[ E_0 - U(R_c) + \frac{d}{d(R-R_c)} U_2(R_c)(R-R_c) \right] \chi_2 + g(R)\chi_1 = 0,$$

где взаимодействие  $g(R)$  считается постоянным. Уравнения можно рассматривать как эталонные для широкого круга задач, в которых сильное сближение адиабатических термов описывается диабатическим взаимодействием с матрицей вида

$$\mathbf{V} = \begin{bmatrix} U(R_c) - \frac{d}{dR} U_1(R_c)(R-R_c) & g(R) \\ g(R) & U(R_c) - \frac{d}{dR} U_2(R_c)(R-R_c) \end{bmatrix} \quad (7)$$

Диагонализация матрицы (7) дает следующие выражения для адиабатических термов

$$E_{1,2}(R) = U(R_c) - 1/2 \left[ \frac{d}{dR} U_1(R_c) + \frac{d}{dR} U_2(R_c) \right] (R-R_c) \pm 1/2 \sqrt{\Delta F^2 (R-R_c)^2 + g^2(R)},$$

где  $\Delta F = \frac{d}{dR} U_1(R_c) - \frac{d}{dR} U_2(R_c)$ .

В моделі Ландау – Зинера веро-  
яність переходу знаходиться из вираження

$$P = \exp(-2\pi g^2(R)/\Delta Fv), \quad (8)$$

где  $v$  – скорость движения ядер в точке псевдопересечения.

Границы применимости модели линейных термов обуславливаются таким условием: эффективная ширина области неадиабатической связи должна быть меньше некоторого размера  $L$ , определяющего характерный масштаб, на котором истинные адиабатические термы отличаются от линейных, а взаимодействие между ними – от постоянной величины. Положив  $\Delta FL = \Delta U_\infty$  и обозначив  $\xi$  параметр Мессі для неадиабатической связи между термами с расщеплением  $\Delta U_\infty$ ,  $\xi = \Delta U_\infty L$ , условия применимости модели сформулируем в виде двух неравенств

$$2g(R_c)/\Delta U_\infty \ll 1, \quad \pi\delta \ll \xi \quad (9)$$

где  $\delta = g^2(R_c)/\Delta Fv \ll 1$ .

Оценки, проведенные для переходов между состояниями  $X^3\Sigma_g^-$  и  $V^3\Sigma_u^-$ , показали, что неравенства (9) удовлетворяются для интенсивностей порядка  $10^{12}$  -  $10^{14}$  Вт/м<sup>2</sup>, причем в обоих неравенствах левые части на порядок меньше соответствующих правых частей, таким образом применение модели Ландау – Зинера возможно для вычисления вероятности преддиссоциации. При расчете этой вероятности использовалась формула (8), в которой скорость движения ядер  $v$  находилась из условия сохранения суммы потенциальной и кинетической энергии ядер.

### Обсуждение результатов

Проведенные расчеты показали, что преддиссоциация молекулы путем перехода с колебательных уровней верхнего терма на диссоциативный предел нижнего происходит в достаточно узком диапазоне интенсивностей и частот внешнего лазерного поля.

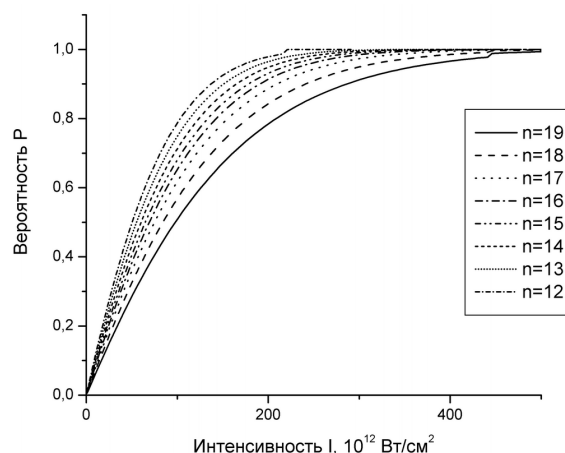


Рис. 1. Зависимость вероятности преддиссоциации от интенсивности лазера для  $\lambda=200$  нм

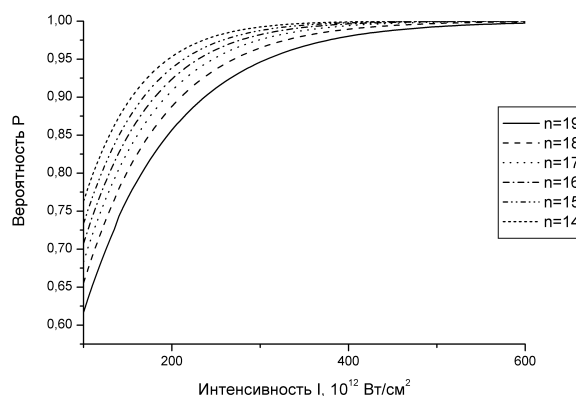


Рис. 2. Зависимость вероятности преддиссоциации от интенсивности лазера для  $\lambda=220$  нм

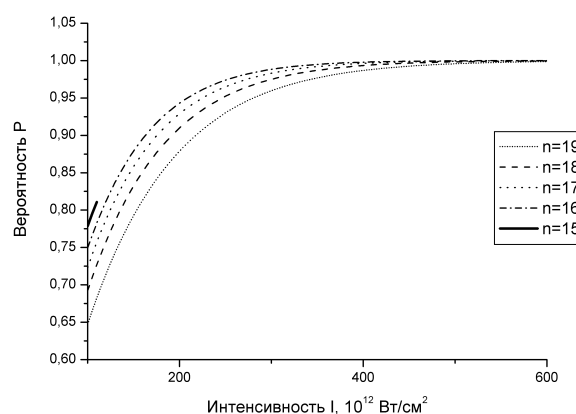


Рис. 3. Зависимость вероятности преддиссоциации от интенсивности лазера для  $\lambda=250$  нм

Как и следовало ожидать, вероятность преддиссоциации возрастает с увеличением интенсивности поля (рис. 1–4) и при  $I > 5 \cdot 10^{14}$  Вт/см<sup>2</sup> она практически равна 1, однако при таких интенсивностях неравенства (9) выполняются плохо, следова-

тельно, применять модель Ландау-Зинера в этой области нужно с осторожностью.

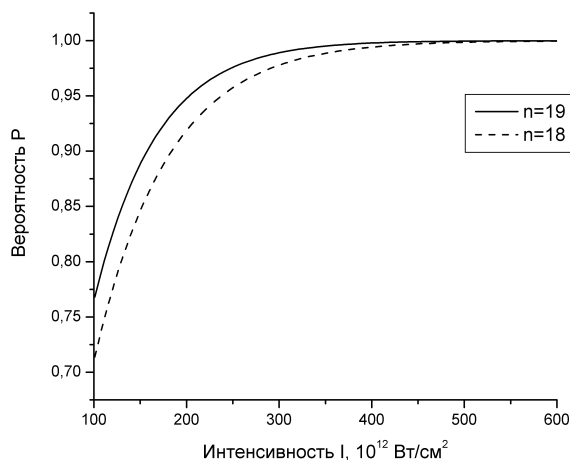


Рис. 4. Зависимость вероятности преддиссоциации от интенсивности лазера для  $\lambda=300$  нм

Зависимость  $P$  от  $\lambda$  имеет похожий характер (рис. 5). Однако с ростом длины волны уменьшается число колебательных уровней, с которых вообще возможен выход на диссоциативный предел нижнего терма, т. к. при определенной  $\lambda$  термы не пересекаются, либо точка квазипересечения лежит вблизи границы сплошного

спектра, и при  $\lambda=400$  нм преддиссоциация уже не происходит.

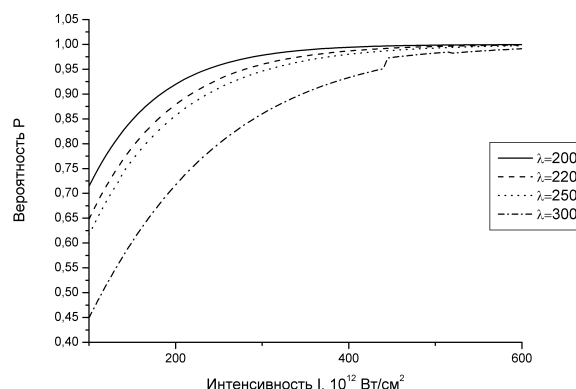


Рис. 5. Зависимость вероятности преддиссоциации от интенсивности лазера для разных  $\lambda$  при переходе с колебательного уровня  $n=19$

Следует также отметить, что использованный метод расчета колебательного спектра путем диагонализации матрицы гамильтониана в базисе осцилляторных функций дает хорошие результаты только для небольшого числа колебательных уровней, а кроме того, точность расчетов колебательных уровней с номерами больше 20 сильно зависит от размера базиса.

## Литература

1. A. I.Pegarkov, Phys. Rep.336, 255 (2000).
2. C.Wunderlich, H.Figger, Th.Hansch, Phys. Rev. A 62, 023401 (2000).
3. A.Giutsu-Suzor, F.N.Mies et al., J. Phys. B 28, 309 (1995).
4. R.Saxon, B.Liu, J. Chem. Phys. 67, 5432 (1977).
5. Е.Е.Никитин, С.Я.Уманский, Неадиабатические переходы при медленных атомных столкновениях (Атомиздат, Москва, 1979).
6. Л.А.Кузнецова, Н.Е.Кузьменко, Ю.Я.Кузьяков, Ю.А.Пластинин, Вероятности оптических переходов двухатомных молекул (Москва, 1980).

## **PREDISSOCIATION OF O<sub>2</sub> MOLECULES IN INTENSE LASER FIELD**

**Yu.V.Menshova**

Atomenergoproekt Research and Design Institute,  
Suvorovsky pr., 2A, St.Petersburg, 191036, Russia  
e-mail: ula\_menshova@mail.ru

A correlation between predissociation probability and laser strength and wavelength has been calculated. Predissociation limits are determined. The validity of Landau – Zener approximation has been discussed. Vibrational spectra of molecular oxygen induced by intensive laser field are considered by diagonalization of Hamiltonian in vibrational eigenfunction set. The terms were approximated analytically by polynomials depending on the internuclear distance.