

啁啾激光场中 HF 分子的经典解离*

匙玉华¹⁾²⁾ 刘学深^{2)†} 丁培柱²⁾

1) 中国石油大学(华东)物理科学与技术学院, 东营 257061)

2) 吉林大学原子与分子物理研究所, 长春 130012)

(2005 年 12 月 20 日收到, 2006 年 6 月 8 日收到修改稿)

应用经典理论并采用辛算法, 计算了 HF 分子在啁啾激光作用下的经典解离, 讨论了激光场中 HF 分子的解离概率随时间的变化以及考虑振动-转动能级跃迁对分子解离概率的影响. 计算结果与理论分析相符, 说明运用经典理论并采用辛格式计算双原子分子在激光作用下的经典解离是有效和可行的.

关键词: 啁啾激光场, 经典解离, 辛算法

PACC: 3280F, 3280K, 3120

1. 引言

分子的多光子解离自 20 世纪 70 年代初发现以来, 研究工作取得了很大进步. 随着计算技术的发展, 从理论上探讨多光子解离过程的机理、研究分子的最佳解离通道、提高解离效率成为可能. 分子在吸收光子之后发生解离, 称之为光解离或光解^[1]. 分子吸收光子从一个稳定的较低态跃迁到较高态, 再吸收光子继续跃迁直到解离, 称之为多光子解离^[2,3]. 就反应机理而言, 光解这一单分子反应可以看成分子碰撞反应的后半部分, 又被称为“半碰撞反应”, 它是化学反应机制研究的重要方面, 被广泛地研究. 多原子分子在强激光场中解离的理论和实验研究, 近年来也有较大发展^[4-6]. 文献[4]阐述了多原子分子在强飞秒激光场中的解离规律, 提出了场致解离理论, 并以甲烷、丙酮为例进行了实验和理论研究, 应用理论计算结果很好地阐明了实验结果; 文献[7,8]分别从经典理论和量子理论研究了 H_2^+ 的动力学性质; 文献[9]研究了强激光脉冲与氢团簇的相互作用.

双原子系统是最简单的分子系统, 在适当的假设下许多大分子系统可以看作是大量双原子系统组成. 因此在理论和实验上, 研究双原子分子在激光作用下的解离行为都是很有意义的. 例如, 文献[2,10]

研究了双原子分子在激光场中的解离. 许多研究^[11,12]表明, 在啁啾激光脉冲作用下, 发生解离的场强阈值低于电离过程发生的场强, 而且此场强在现有的实验条件下很容易得到. 啁啾激光脉冲的频率是随时间逐渐变小的, 这对研究双原子分子模型的经典解离很重要, 因为随着振动量子数的增加双原子分子的振动能级差逐渐减小.

本文应用经典理论结合辛算法, 计算了 HF 分子在激光场中的多光子解离, 讨论了解离概率随时间的变化以及振动能级跃迁解离和振动-转动能级跃迁解离, 探讨了应用辛算法计算激光场中分子解离动力学的合理性.

2. 计算 AB 双原子分子系统经典轨迹的辛算法

考虑 AB 双原子分子系统在电子势能面上的经典运动. 设 A 原子质量为 m_1 , B 原子质量为 m_2 , 在 AB 两原子连线上以质心为原点取定坐标轴, 两个原子的坐标分别为 x_1 和 x_2 . 容易求得 AB 双原子系统的正则坐标 $r = x_1 - x_2$ 和约化质量为

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2},$$

从而正则动量和动能分别为

$$p = \mu \dot{r},$$

* 国家自然科学基金(批准号: 10574057, 10571074)和高等学校博士学科点专项科研基金(批准号: 20050183010)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: liuxs@jlu.edu.cn

$$U(p) = \frac{p^2}{2\mu}.$$

AB 双原子系统的总能量

$$H(p, r) = U(p) + V(r).$$

这是一个可分哈密顿系统, 经典运动的正则方程为

$$\begin{aligned} \dot{p} &= -\frac{\partial V(r)}{\partial r} = -f(r), \\ \dot{r} &= \frac{\partial U(p)}{\partial p} = p/\mu = g(p). \end{aligned} \quad (1)$$

可以采用显示辛格式求解正则方程(1), 譬如 4 阶显示辛格式^[13, 14]

$$\begin{aligned} u_1^1 &= p^n - \tau c_1 f(r^n), \\ v_1^1 &= r^n + \tau d_1 g(u_1^1); \\ u_1^2 &= u_1^1 - \tau c_2 f(v_1^1), \\ v_1^2 &= v_1^1 + \tau d_2 g(u_1^2); \\ u_1^3 &= u_1^2 - \tau c_3 f(v_1^2), \\ v_1^3 &= v_1^2 + \tau d_3 g(u_1^3); \\ p^{n+1} &= u_1^3 - \tau c_4 f(v_1^3), \\ r^{n+1} &= v_1^3 + \tau d_4 g(p^{n+1}). \end{aligned} \quad (2)$$

这里 $u_1^j, v_1^j (j=1, 2, 3)$ 是中间变量, 系数

$$\begin{aligned} c_1 &= 0, \\ c_2 &= c_4 = \alpha, \\ c_3 &= \beta, \\ d_1 &= d_4 = \alpha/2, \\ d_2 &= d_3 = (\alpha + \beta)/2, \\ \alpha &= (2 - 2^{1/3})^{-1}, \\ \beta &= 1 - 2\alpha. \end{aligned}$$

我们在文献[15]中采用辛算法计算了自由 HF 分子的能量和核间距随时间的演化. 结果表明, 系统

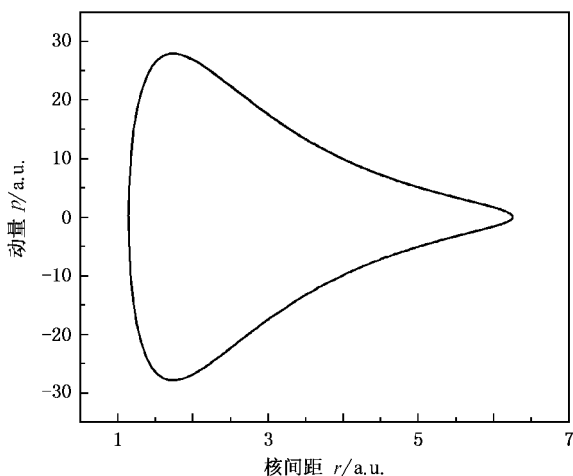


图 1 自由分子在 r - p 相空间的相轨迹

演化过程中两原子在平衡位置附近做周期振动, 系统演化过程中能量守恒. 图 1 是 r - p 空间中的相图. 由图 1 可见, 在相平面上轨道保持不变, 这与实验和理论一致.

3. 激光场中双原子分子解离计算的经典理论

采用辛算法计算激光场中分子的经典解离, 是在引入激光场之后, 由自由分子的经典轨迹中任意选取一系列轨迹作为求解激光场中经典轨迹的初态, 计算分子在激光场中的运动轨迹, 然后判断分子是否解离, 并计算出解离概率. 计算步骤如下:

1) 选取适当的电子势函数, 建立正则方程, 并采用辛算法计算自由分子的经典轨迹.

2) 引入激光场, 在自由分子轨迹中随机选取大量的足够多的轨迹 (r_0, p_0) , 作为激光场中分子经典轨迹计算的初始状态.

3) 采用辛算法计算激光场中分子的经典轨迹.

4) 利用求得的大量经典轨迹, 判断分子是否解离, 并计算出解离概率, 分析激光场中分子系统的解离.

具体的计算参见文献[15—17]. 没有激光场作用时, 采用辛算法计算所得系统演化过程中两原子在平衡位置附近做周期振荡, 且保持能量守恒, 系统保持稳定. 选取自由分子的一系列轨迹作为计算激光场中分子经典轨迹的初态, 这种初态的选取克服了初态选取中初始能量不稳定问题, 增加了计算结果的可靠性.

4. 计算结果及讨论

本文讨论 HF 分子在啁啾激光作用下的经典解离. 电子势函数取 Morse 势,

$$V(r) = D_e \{1 - \exp[-\alpha(r - r_0)]\}^2.$$

参数选取如下^[10]: $D_e = 0.225$, $\alpha = 1.1741$, $r_0 = 1.7329$, $\mu = 1744.8423$. 所加外场为啁啾激光,

$$E(t) = E_m U(t) \sin[\Omega_c(t)t].$$

这里,

$$\Omega_c = \Omega_v [1 - \alpha(t/T_0)^2],$$

$$\Omega_v = 1.1\omega_{\nu, \nu+1},$$

其中 $\omega_{\nu, \nu+1}$ 表示由 $\nu \rightarrow \nu + 1$ 振动态跃迁的共振频率. 采用这种形式的激光有利于产生共振吸收^[10, 15],

激光参数 $l = 1$, $\alpha_l = 0.5$. 激光包络的形式为

$$U(t) = \begin{cases} t/t_0 & (t \leq t_0), \\ 1 & (t_0 < t \leq T_0 - t_0), \\ (T_0 - t)/t_0 & (T_0 - t_0 < t \leq T_0), \end{cases} \quad (3)$$

式中 t_0 选为 10 个光学周期. 设在 $t = 0$ 时刻引入激光场, 哈密顿量为

$$H(p, r) = p^2/(2\mu) + V(r) - q_e E(t)r,$$

有效电荷 q_e 取为

$$\left. \frac{\partial D_p(r)}{\partial r} \right|_{r=r_0} = 0.31.$$

计算中我们所用的激光强度都是在 10^{13} W/cm² 的数量级, 激光持续时间为 120 个光学周期.

4.1. 振动能级跃迁解离

首先我们讨论解离概率 P_d 随时间 t 的变化. 图 2 是在一定激光强度下, 解离概率随时间的变化. 分别选取 $\nu = 4, 9, 15$ 的振动激发态为初始状态. 从图 2 可以清晰地看到, 初始状态为振动激发态 $\nu = 9$ 时, 发生解离所需时间约为 $t = 25000$ a. u., 小于初始状态为振动激发态 $\nu = 4$ 时所需时间($t = 31000$ a. u.); 初始状态为振动激发态 $\nu = 15$ 时, 发生解离所需时间约为 $t = 10000$ a. u., 远小于初始状态为振动激发态 $\nu = 9$ 时所需时间($t = 25000$ a. u.) 并且在很短的时间内解离概率达到很大数值. 这表明当分子处于高振动激发态时, 可以吸收光子直接跃迁到准连续态, 发生解离.

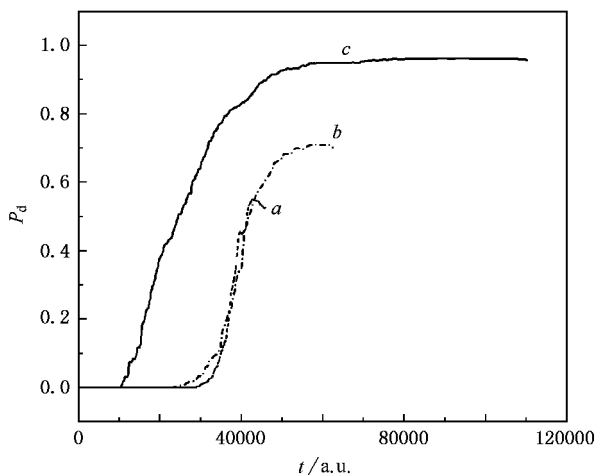


图 2 在一定激光强度 ($E_m = 10^{13}$ W/cm²) 下解离概率 P_d 随时间 t 的变化. 以 $\nu = 4, 9, 15$ 振动激发态为初始状态. 曲线 a 为 $\nu = 4$, 曲线 b 为 $\nu = 9$, 曲线 c 为 $\nu = 15$

当分子处于高振动激发态时, 可以吸收光子直接跃迁到准连续态, 发生解离. 这种过程需要的时间很短. 而分子处于低振动激发态时要经过共振吸收跃迁, 再吸收光子继续跃迁直到解离, 所以使分子解离需要相对较长的时间. KAM 环面(KAM tori)在跃迁过程中起势垒的作用, 需要一定的能量来克服^[10]; 一旦克服, 解离概率就会快速增大, 而 $\nu = 9$ 和 $\nu = 4$ 都处在 KAM 环面之内, 所以其差别不像与 $\nu = 15$ 时的差别那样明显.

4.2. 振动-转动能级跃迁解离

分子的振动-转动跃迁是指在同一电子态内, 分子由某一振动能级的某一转动能级跃迁到另一振动能级的某一转动能级. 在振动-转动跃迁过程中, 振动能级和转动能级都会发生改变^[18]. 由此, 我们考虑振动-转动能级跃迁对分子解离的影响, 并与振动跃迁解离的结果加以比较.

图 3 是在一定激光强度 E_m 下, 考虑振动-转动能级跃迁解离时, 解离概率随时间的变化. 我们分别选取 $\nu = 0, J = 1; \nu = 3, J = 1; \nu = 9, J = 1; \nu = 15, J = 1$ 作为初始状态, 并分别与振动能级跃迁解离的结果进行比较.

图 4 是考虑振动-转动能级跃迁解离时, 分子的解离概率随激光强度的变化. 这里我们分别选取 $\nu = 0, J = 1; \nu = 3, J = 1; \nu = 9, J = 1; \nu = 15, J = 1$ 为初始状态, 并分别与振动能级跃迁解离的结果进行比较. 振动跃迁解离概率随激光强度的变化在文献 15 中有所讨论, 即 ν 值越大, 打开解离通道所需要的激光强度越小, 且解离概率随激光强度增大越快, 但是当激光强度达到一定值以后高激发态的解离概率趋于一条平缓的线, 随强度的变化起伏不再明显, 而对于低激发态还有增加的趋势, 也即对于高激发态, 激光强度达到一定值后再增加场强是没有太大意义的.

从图 3 和图 4 比较考虑振动-转动能级跃迁及其振动跃迁对分子解离的影响中可以看到: 考虑振动-转动能级跃迁解离时, 从整体趋势上解离概率要比仅考虑振动能级跃迁解离的概率要稍微大一些. 这种现象表明, 考虑转动能级, 分子内态的数目增加, 有利于产生共振吸收. 从图 3 和图 4 还可看出, 随着振动能级的提高, 考虑振动-转动能级跃迁解离时, 解离概率越来越接近于仅考虑振动能级跃迁的解离概率, 当到达 $\nu = 15$ 时二者几乎重合. 这表明到达高振动激发态时, 能级越来越密, 数值结果刚好符

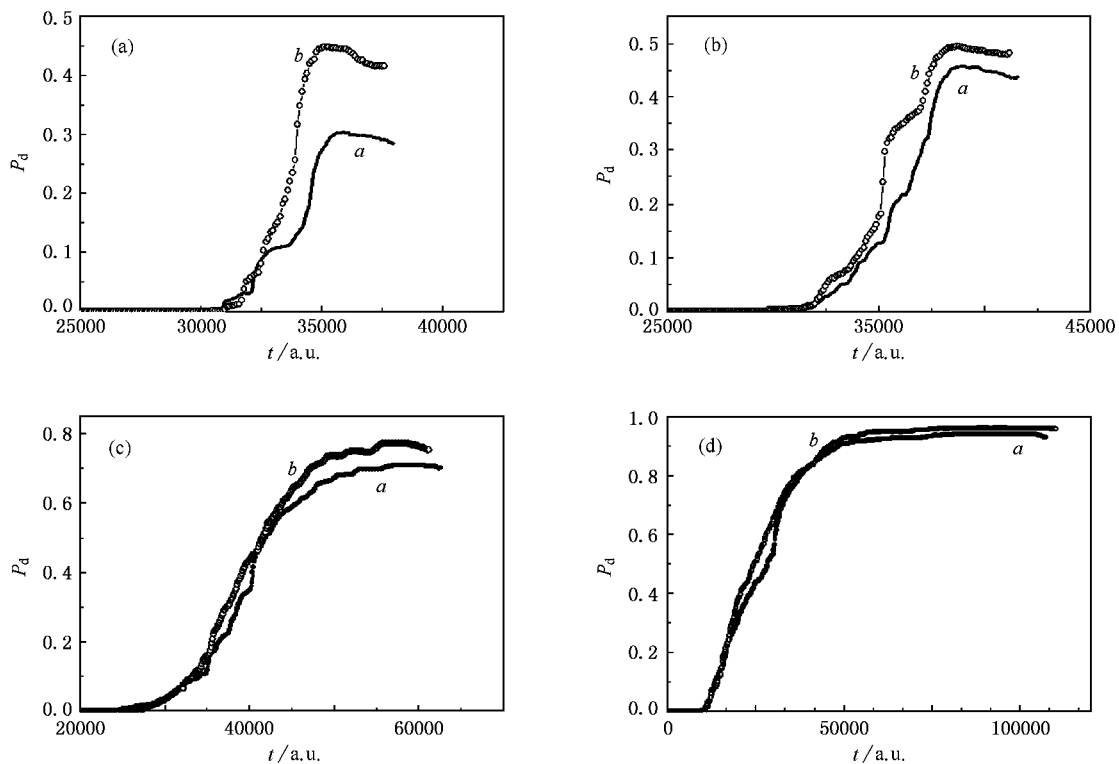


图3 在一定激光强度 ($E_m = 10^{13} \text{ W/cm}^2$) 下解离概率随时间的变化 (a) $\nu=0, J=1$ (b) $\nu=3, J=1$ (c) $\nu=9, J=1$ (d) $\nu=15, J=1$. 曲线 a 为仅考虑振动能级跃迁解离, 曲线 b 为考虑振动-转动能级跃迁解离

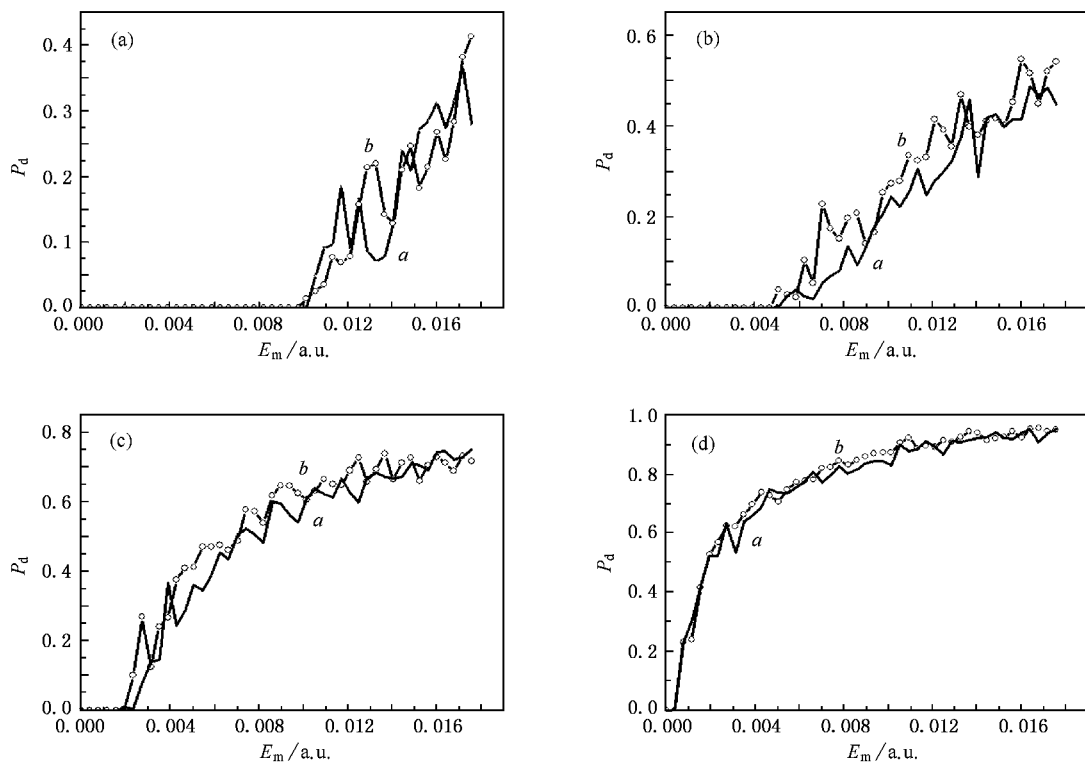


图4 分子的解离概率随激光强度的变化 (a) $\nu=0, J=1$ (b) $\nu=3, J=1$ (c) $\nu=9, J=1$ (d) $\nu=15, J=1$. 曲线 a 为仅考虑振动能级跃迁解离, 曲线 b 为考虑振动-转动能级跃迁解离

合分子能级分布的规律. 随着能级的提高, 分子能级间的间隔越来越小.

5. 结 论

本文应用经典理论并采用辛算法, 计算了 HF

分子在啁啾激光作用中的经典解离, 讨论了解离概率随时间的变化. 结果表明, 采用辛算法计算所得结果与理论分析相符. 在研究系统越来越复杂, 而量子方法的计算量之大又没有能够完全解决的情况下, 运用经典理论, 并采用辛格式计算双原子分子在激光作用下的经典解离是有效而可行的.

-
- [1] Lou N Q, Zhu Q H, Li J M 1998 *Molecular Evolution—Reactive Dynamics of Atomic and Molecular Excited State and State-State* (Changsha: Hunan Science and Technology Press) (in Chinese) [楼南泉、朱起鹤、李家明 1998 分子的演化——原子分子激发态和态-态反应动力学(长沙: 湖南科学技术出版社)]
- [2] Ding S L, Ma J, Guan D R 1996 *Acta Phys. Sin.* **45** 1629 (in Chinese) [丁世良、马杰、关大任 1996 物理学报 **45** 1629]
- [3] Kim J H, Liu W K, Yuan J M 1999 *J. Chem. Phys.* **111** 216
- [4] Wang C, Kong F A 2004 *Acta Phys. Chem. Sin.* **20**(Suppl) 1055 (in Chinese) [王操、孔繁敖 2004 物理化学学报 **20**(增刊) 1055]
- [5] Tang X P, Wang S F, Elshakre M E *et al* 2003 *J. Phys. Chem. A* **107** 13
- [6] Ren H Z, Wu C Y, Ma R *et al* 2003 *Chin. Opt. Lett.* **1** 60
- [7] Qu W X, Hu S X, Xu Z Z 1998 *Acta Phys. Sin.* **47** 571 (in Chinese) [屈卫星、胡素兴、徐至展 1998 物理学报 **47** 571]
- [8] Chen Z Y, Qu W X, Xu Z Z 2000 *Chin. Phys.* **9** 577
- [9] Zheng L, Wang C, Li S H *et al* 2006 *Chin. Phys.* **15** 698
- [10] Lin J T, Jiang T F 1999 *J. Phys. B* **32** 4001
- [11] Chelkowski S, Bandrauk A D, Corkum P B 1990 *Phys. Rev. Lett.* **65** 2355
- [12] Krempf S, Eisenhammer T, Huber A *et al* 1992 *Phys. Rev. Lett.* **69** 430
- [13] Liu X S, Su L W, Ding P Z 2002 *Int. J. Quan. Chem.* **87** 1
- [14] Qin M Z, Wang D L, Zhang M Q 1991 *J. Comp. Math.* **9** 211
- [15] Chi Y H, Liu X S, Ding P Z 2006 *Chin. J. Comput. Phys.* **23** 489 (in Chinese) [匙玉华、刘学深、丁培柱 2006 计算物理 **23** 489]
- [16] Duan Y W, Liu W K, Yuan J M 2000 *Phys. Rev. A* **61** 053403
- [17] Qu W X, Hu S X, Xu Z Z 1998 *Phys. Rev. A* **57** 2219
- [18] Laiwen I N 1985 *Molecular Spectrum* (Beijing: Higher Education Press) (in Chinese) [赖文 I N 1985 分子光谱学(中译本)(北京: 高等教育出版社)]

The classical dissociation of HF molecule by chirped laser pulse^{*}

Chi Yu-Hua^{1 2)} Liu Xue-Shen^{2)†} Ding Pei-Zhu²⁾

¹ *College of Physics Science and Technology, China University of Petroleum (East China), Dongying 257061, China*

² *Institute of Atomic and Molecular Physics, Jilin University, Changchun 130012, China*

(Received 20 December 2005 ; revised manuscript received 8 June 2006)

Abstract

The classical dissociation of a diatomic molecule by chirped laser pulses is evaluated by means of symplectic algorithm. We discuss the effect of the vibro-rotational energy level transition on the dissociation probability.

Keywords : chirped laser pulse , classical dissociation , symplectic algorithm

PACC : 3280F , 3280K , 3120

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10574057 , 10571074) and the Doctoral Program Foundation of Institution of Higher Education of China (Grant No. 20050183010).

[†] Corresponding author. E-mail : liuxs@jlu.edu.cn