第 57 卷 第 3 期 2008 年 3 月
1000-3290/2008/57(03)/1626-06

物 理 学 报
ACTA PHYSICA SINICA

Vol.57, No.3, March, 2008
©2008 Chin. Phys. Soc.

线性三原子分子振动激发控制的李代数方法*

冯海冉[1)†] 丁世良[2)]

1)(济宁学院物理系, 济宁 273155)

2)(山东大学物理与微电子学院, 济南 250100)

(2007 年 5 月 18 日收到; 2007 年 7 月 4 日收到修改稿)

采用李代数方法研究线性三原子分子在强红外激光场中的多光子激发及其控制,实现了态选择激发,并讨论了激光脉冲对控制的影响.

关键词:多光子, 李代数, 激光

PACC: 3380K, 0210

1. 引 言

随着可调谐的大功率红外激光器的研制成功,激光成为分子动力学研究的重要工具,分子多光子选择激发与解离现象[1—3]的研究成为一个引人注目的活跃领域.现有的理论研究方法主要有 Coulter 提出的变换哈密顿方法, Floquet 理论方法和李代数理论方法等[4—6],其中多用于研究原子或双原子分子的问题,对三原子以上分子的研究是比较少的.用李代数方法研究分子选择激发的主要特点就在于可以直接给出时间演化算子的表达式,而且不受外场强度的限制,这就克服了微扰理论不能研究强场情况的弱点.由于并不直接解复杂的含时薛定谔方程,所以该理论方法很有效地减少了计算工作量,节省了计算时间.本文采用二次型非谐振子李代数模型,并用半经典偶极近似给出分子与场相互作用体系的哈密顿量,即孤立分子体系用量子理论描述而激光场用经典场,将哈密顿量二次量子化后,利用各算符间的对易关系,找到一组动力学李代数元素,根据李代数理论方法便可写出以这组元素为基元组合的时间演化算符,通过数值求解非线性微分方程组得到时间演化算符参数,场强就出现在这些群参数中.利用时间演化算符便可求出体系的跃迁概率.此前利用二次型非谐振子模型研究双原子分子在强激光场中的多光子过程取得了很好的结果[7,8],现把此模型扩展到三原子分子,研究其在强场中的多光子选择激发的控制问题.

2. 理 论

2.1. 系统哈密顿算符

系统哈密顿算符可表示如下:

$$\hat{H} = \hat{H}_m + \hat{H}_l, \tag{1}$$

第一项为分子自由哈密顿,对线性三原子分子,可以视为两个耦合的二次型非谐振子[9,10]:

$$\hat{H}_m = \hbar\omega_{01}\left(\frac{\hat{p}_1^2}{2} + \frac{\hat{q}_1^2}{2}\right) + \hbar\omega_{02}\left(\frac{\hat{p}_2^2}{2} + \frac{\hat{q}_2^2}{2}\right) - \lambda(\hat{q}_1\hat{q}_2 + \hat{p}_1\hat{p}_2), \tag{2}$$

ω_{01}, ω_{02} 代表键的振动频率, λ 为两个振子的耦合系数, $\hat{p}_i$, $\hat{q}_i$ 是满足下面对易关系的算符:

$$\begin{aligned}[\hat{q}_j, \hat{p}_j] &= \mathrm{i}\hat{I}_{0j},\\ [\hat{q}_j, \hat{I}_{0j}] &= \mathrm{i}2x_{0j}\hat{p}_j,\\ [\hat{p}_j, \hat{I}_{0j}] &= -\mathrm{i}2x_{0j}\hat{q}_j, (j = 1,2),\end{aligned} \tag{3}$$

x_{0i} 是引入的一个非谐性参数,当 $x_{0i}\to 0$ 时 $\hat{I}_{0i}$ 才为单位算符(下角标 $i = 1,2$ 分别代表三原子分子的两个键).

第二项是分子与激光场相互作用项,

$$\hat{H}_l(\boldsymbol{R}_1, \boldsymbol{R}_2, t) = -\mu(\boldsymbol{R}_1, \boldsymbol{R}_2)\varepsilon(t), \tag{4}$$

其中 $\varepsilon(t)$ 代表激光场, $\mu(\boldsymbol{R}_1, \boldsymbol{R}_2)$ 是分子偶极距函

* 国家自然科学基金(批准号: 10474058, 10674083) 资助的课题.

† E-mail: hairanfeng@mail.sdu.edu.cn

数，其形式可写为[11]

$$\mu(\boldsymbol{R}_1,\boldsymbol{R}_2) = \mu_0 + \mu_1(\boldsymbol{R}_1 - \boldsymbol{R}_1^0) + \mu_2(\boldsymbol{R}_2 - \boldsymbol{R}_2^0) = \mu_0 + \mu_1\hat{x}_1 + \mu_2\hat{x}_2, \tag{5}$$

$\hat{x}_1 = \boldsymbol{R}_1 - \boldsymbol{R}_1^0, \hat{x}_2 = \boldsymbol{R}_2 - \boldsymbol{R}_2^0, \boldsymbol{R}_1^0, \boldsymbol{R}_2^0$ 分别为核间平衡距离.

2.2. 动力学李代数

设 $\hat{A}^\dagger,\hat{A}$ 为产生湮没算符，

$$\hat{A}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{q} - \mathrm{i}\hat{p}),\hat{A} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{q} + \mathrm{i}\hat{p}), \tag{6}$$

则体系哈密顿算符可以表示为

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \hbar\omega_{01}\left(\hat{A}_1^\dagger\hat{A}_1 + \frac{\hat{I}_{01}}{2}\right) + \hbar\omega_{02}\left(\hat{A}_2^\dagger\hat{A}_2 + \frac{\hat{I}_{02}}{2}\right)\\ &\quad - \lambda(\hat{A}_1^\dagger\hat{A}_2 + \hat{A}_2^\dagger\hat{A}_1) - \frac{d_1}{\sqrt{2}}(\hat{A}_1^\dagger + \hat{A}_1)\\ &\quad - \frac{d_2}{\sqrt{2}}(\hat{A}_2^\dagger + \hat{A}_2) - d_0,\end{aligned} \tag{7}$$

$$\begin{aligned}d_1 &= \frac{\mu_0}{a_1}\sqrt{\frac{\hbar\omega_{01}}{2D_1}}\varepsilon(t),\\ d_2 &= \frac{\mu_0}{a_2}\sqrt{\frac{\hbar\omega_{02}}{2D_2}}\varepsilon(t),\\ d_0 &= \mu_0\omega(t),\end{aligned} \tag{8}$$

a_i, D_i 分别代表两个键的 Morse 参数和解离能.

在相互作用绘景中，体系哈密顿的李代数形式为

$$\begin{aligned}\hat{H}_I(t) &= \exp\left(\frac{\mathrm{i}\hat{H}_0 t}{\hbar}\right)\hat{V}\exp\left(-\frac{\mathrm{i}\hat{H}_0 t}{\hbar}\right)\\ &= \left(-\frac{d_0}{2}\hat{E}_0 - \frac{d_1}{\sqrt{2}}B_1\hat{a}_1^\dagger - \frac{d_1}{\sqrt{2}}B_1\hat{a}_1\right)\\ &\quad + \left(-\frac{d_0}{2}\hat{E}_0 - \frac{d_2}{\sqrt{2}}B_2\hat{a}_2^\dagger - \frac{d_2}{\sqrt{2}}B_2\hat{a}_2\right)\\ &\quad - \lambda B_1B_2(\hat{a}_1^\dagger\hat{a}_2 + \hat{a}_1\hat{a}_2^\dagger),\end{aligned} \tag{9}$$

其中

$$\begin{aligned}\hat{H}_0 &= \hbar\omega_{01}\left(\hat{A}_1^\dagger\hat{A}_1 + \frac{\hat{I}_{01}}{2}\right) + \hbar\omega_{02}\left(\hat{A}_2^\dagger\hat{A}_2 + \frac{\hat{I}_{02}}{2}\right),\\ \hat{V} &= -\lambda(\hat{A}_1^\dagger\hat{A}_2 + \hat{A}_2^\dagger\hat{A}_1) - \frac{d_1}{\sqrt{2}}(\hat{A}_1^\dagger + \hat{A}_1)\\ &\quad - \frac{d_2}{\sqrt{2}}(\hat{A}_2^\dagger + \hat{A}_2) - d_0,\end{aligned} \tag{10}$$

$$\begin{aligned}\hat{a}_j^\dagger &= \mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_{0j}t\hat{I}_{0j}}\hat{A}_j^\dagger,\\ \hat{a} &= \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega_{0j}t\hat{I}_{0j}}\hat{A}_j,\\ B_j &= \mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_{0j}x_{0j}t},\\ B_j^* &= \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega_{0j}x_{0j}t},(j = 1,2).\end{aligned} \tag{11}$$

由于以上算符满足下面的对易关系：

$$\begin{aligned}&[\hat{a}_j^\dagger,\hat{a}_j] = -B_j^{*2}\hat{I}_{0j},\\ &[\hat{I}_{0j},\hat{a}_j^\dagger] = -2x_{0i}\hat{a}_j,\\ &[\hat{I}_{0j},\hat{a}_j] = 2x_{0i}\hat{a}_j,\\ &[\hat{E}_{0j},\hat{a}_j^\dagger] = [\hat{E}_{0j},\hat{a}_j] = [\hat{E}_{0j},\hat{I}_{0j}] = 0,\end{aligned} \tag{12}$$

则算符 $(\hat{E}_{01},\hat{I}_{01},\hat{a}_1^\dagger,\hat{a}_1)$，$(\hat{E}_{02},\hat{I}_{02},\hat{a}_2^\dagger,\hat{a}_2)$ 分别构成两组四维动力学李代数.

2.3. 时间演化算子

在相互作用绘景下体系哈密顿算符满足下面的动力学方程：

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\hat{U}_I}{\partial t} = \hat{H}_I\hat{U}_I, \tag{13}$$

体系哈密顿算符可以分成两部分，即

$$\begin{aligned}\hat{H}_I &= \hat{H}_1 + \hat{H}_2,\\ \hat{H}_1 &= \left(-\frac{d_0}{2}\hat{E}_0 - \frac{d_1}{\sqrt{2}}B_1\hat{a}_1^\dagger - \frac{d_1}{\sqrt{2}}B_1\hat{a}_1\right)\\ &\quad + \left(-\frac{d_0}{2}\hat{E}_0 - \frac{d_2}{\sqrt{2}}B_2\hat{a}_2^\dagger - \frac{d_2}{\sqrt{2}}B_2\hat{a}_2\right),\end{aligned} \tag{14}$$

$$\hat{H}_2 = -\lambda B_1B_2(\hat{a}_1^\dagger\hat{a}_2 + \hat{a}_1\hat{a}_2^\dagger). \tag{15}$$

那么时间演化算符可表示如下：

$$\hat{U}_I = \hat{U}_1\hat{U}_2. \tag{16}$$

把方程(14)和方程(16)代入方程(13)，可以得到每个时间演化算符所满足的表达式

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\hat{U}_1}{\partial t} = \hat{H}_1\hat{U}_1, \tag{17}$$

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\hat{U}_2}{\partial t} = \hat{H}_2'\hat{U}_2, \tag{18}$$

其中

$$\hat{H}_2' = \hat{U}_1^{-1}\hat{H}_2\hat{U}_1. \tag{19}$$

下面分别介绍两个时间演化算子的求解方法.根据李代数理论，时间演化算子可以表示成[12,13]

$$\hat{U}_1 = \hat{U}_{11}\hat{U}_{12} = \exp\left(\prod_{k=1}^{4}\tilde{X}_k\hat{C}_{1k}\right)\exp\left(\prod_{l=1}^{4}\tilde{Y}_l\hat{C}_{2l}\right), \tag{20}$$

$$\begin{aligned}\hat{U}_{11} &= \exp(u_1\hat{E}_0)\exp(u_2\hat{I}_{01})\exp(u_3\hat{a}_1^\dagger)\exp(u_4\hat{a}_1),\\ \hat{U}_{12} &= \exp(z_1\hat{E}_0)\exp(z_2\hat{I}_{02})\exp(u_3\hat{a}_2^\dagger)\exp(u_4\hat{a}_2),\end{aligned} \tag{21}$$

$u_k, z_l,(k,l = 1,2,3,4)$ 为复的与时间有关的群参数.

由于 $\hat{U}_{11},\hat{U}_{12}$ 的解法相同，所以我们以 $\hat{U}_{11}$ 为例来说明时间演化算子的求解过程.

$\hat{U}_{11}$ 满足动力学方程

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial \hat{U}_{11}(t_0,t)}{\partial t}=\hat{H}_{11}\hat{U}_{11}(t_0,t),U_{11}(t_0,t_0)=1,\tag{22}$$

即

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial \hat{U}_{11}(t,t_0)}{\partial t}\hat{U}_{11}^{-1}(t,t_0)=\hat{H}_{11}(t).\tag{23}$$

将方程(21)中 $\hat{U}_{11}$ 的表达式代入(23)式,比较系数可以得到一组与群参数有关的耦合微分方程组

$$\begin{aligned}\mathrm{i}\hbar\dot{\tilde{u}}_2 &= -\frac{d_1}{\sqrt{2}}B_1\tilde{u}_3\exp(-2x_{01}\mathrm{Re}\tilde{u}_2)-2x_{01}\omega_{01}\tilde{u}_3\tilde{u}_4\\&\quad\times\left\{\frac{[1-x_{01}(v_1-1)]v_1}{1-2x_{01}v_1}+1\right\},\\ \mathrm{i}\hbar\dot{\tilde{u}}_4 &= -\frac{d_1}{\sqrt{2}}B_1\exp(-2x_{01}\mathrm{Re}\tilde{u}_2)\\&\quad-2x_{01}\omega_{01}[1-2x_{01}(v_1-1)]\tilde{u}_4.\end{aligned}\tag{24}$$

另外,时间演化算子还要满足幺正条件

$$\hat{U}_{11}^{+}\hat{U}_{11}=1 \text{ 即 } \hat{U}_{11}^{+}(t)=\hat{U}_{11}^{-1}(t).$$

由此还可得到一组方程

$$\mathrm{Re}\tilde{u}_2=-\frac{|\tilde{u}_4|^2}{2+\frac{1}{3}x_{01}|\tilde{u}_4|^2},\tag{25}$$

$$\tilde{u}_3=\frac{L_1-iL_2}{F}B_1^2\tilde{u}_4^{*},\tag{26}$$

其中

$$\begin{aligned}F&=\left[\left(1+x_{01}\frac{|\tilde{u}_4|^2}{2+\frac{1}{3}x_{01}|\tilde{u}_4|^2}\right)^2\right.\\&\quad\left.+(x_{01}\mathrm{Im}\tilde{u}_2)^2\right]\cdot\left[1+\frac{1}{3}|\tilde{u}_4|^2x_{01}\right],\\ L_1&=\left[-\frac{x_{01}|\tilde{u}_4|^2}{6+x_{01}|\tilde{u}_4|^2}-1\right]\left[1+x_{01}\frac{|\tilde{u}_4|^2}{2+\frac{1}{3}x_{01}|\tilde{u}_4|^2}\right]\\&\quad-(x_{01}\mathrm{Im}\tilde{u}_2)^2,\\ L_2&=-\frac{2x_{01}^2|\tilde{u}_4|^2}{6+x_{01}|\tilde{u}_4|^2}\cdot\mathrm{Im}\tilde{u}_2.\end{aligned}\tag{27}$$

求解方程(24)—(26),可以解出参数 $\tilde{u}_k$ 的值,从而得到时间演化算子 $\hat{U}_{11}(t)$;同理可得到时间演化算子 $\hat{U}_{12}(t)$,由此便可以得到时间演化算子 $\hat{U}_1(t)$.

然后将方程(21)代入(19)式可知

$$\begin{aligned}\hat{H}_2'&=\hat{U}_{12}^{-1}\hat{U}_{11}^{-1}\hat{H}_2\hat{U}_{11}\hat{U}_{12}\\&=\hat{I}_{02}(\gamma_1\hat{I}_{01}+\gamma_2\hat{A}_1^{\dagger}+\gamma_3\hat{A}_1)\\&\quad+\hat{I}_{01}(\gamma_4\hat{I}_{02}+\gamma_5\hat{A}_2^{\dagger}+\gamma_6\hat{A}_2)\\&\quad+\gamma_7\hat{A}_1^{\dagger}\hat{A}_2+\gamma_8\hat{A}_2^{\dagger}\hat{A}_1,\end{aligned}\tag{28}$$

其中

$$\begin{aligned}\gamma_1&=\lambda B_1^{*}B_2^{*}\{\exp[2(x_{01}\tilde{u}_2-x_{02}\tilde{z}_2)]\\&\quad\cdot\tilde{u}_4\tilde{z}_3(1+\tilde{z}_3\tilde{z}_4B_2^{*2}x_{02})\},\\ \gamma_2&=\lambda B_1^{*}B_2^{*}\{\exp[2(x_{02}\tilde{u}_2-x_{01}\tilde{z}_2)]\\&\quad\cdot\tilde{u}_3\tilde{z}_4(1+\tilde{u}_3\tilde{u}_4B_1^{*2}x_{01})\},\\ \gamma_3&=-\lambda B_1^{*}B_2\{\exp[2(x_{01}\tilde{u}_2-x_{02}\tilde{z}_2)]\\&\quad\cdot\tilde{u}_4\tilde{z}_3^2B_2^{*2}x_{02}+\exp[2(x_{02}\tilde{z}_2-x_{01}\tilde{u}_2)]\\&\quad\cdot\tilde{u}_3(1+\tilde{u}_3\tilde{u}_4B_1^{*2}x_{01})\},\\ \gamma_4&=\lambda B_1^{*}B_2\{\exp[2(x_{01}\tilde{u}_2-x_{02}\tilde{z}_2)]\\&\quad\cdot\tilde{u}_4(1+\tilde{z}_3\tilde{z}_4B_2^{*2}x_{02})^2\\&\quad+\exp[2(x_{02}\tilde{z}_2-x_{01}\tilde{u}_2)]\\&\quad\cdot\tilde{u}_3\tilde{z}_4^2B_2^{*2}x_{02}(1+\tilde{u}_3\tilde{u}_4B_1^{*2}x_{01})\},\\ \gamma_5&=-\lambda B_1B_2^{*}\{\exp[2(x_{01}\tilde{u}_2-x_{02}\tilde{z}_2)]\\&\quad\cdot\tilde{z}_3(1+\tilde{z}_3\tilde{z}_4B_2^{*2}x_{02})\\&\quad+\exp[2(x_{02}\tilde{z}_2-x_{01}\tilde{u}_2)]\\&\quad\cdot\tilde{u}_3^2\tilde{z}_4B_1^{*2}x_{01}\},\\ \gamma_6&=\lambda B_1B_2^{*}\{\exp[2(x_{01}\tilde{u}_2-x_{02}\tilde{z}_2)]\\&\quad\cdot\tilde{u}_4^2\tilde{z}_3B_1^{*2}x_{01}(1+\tilde{z}_3\tilde{z}_4B_2^{*2}x_{02})\\&\quad+\exp[2(x_{02}\tilde{z}_2-x_{01}\tilde{u}_2)]\\&\quad\cdot\tilde{z}_4(1+\tilde{z}_3\tilde{z}_4B_1^{*2}x_{01})^2\},\\ \gamma_7&=-\lambda B_1B_2\{\exp[2(x_{01}\tilde{u}_2-x_{02}\tilde{z}_2)]\\&\quad\cdot(1+\tilde{z}_3\tilde{z}_4B_2^{*2}x_{02})^2\\&\quad+\exp[2(x_{02}\tilde{z}_2-x_{01}\tilde{u}_2)]\\&\quad\cdot\tilde{u}_3^2\tilde{z}_4^2B_1^{*2}B_2^{*2}x_{01}x_{02}\},\\ \gamma_8&=-\lambda B_1B_2\{\exp[2(x_{01}\tilde{u}_2-x_{02}\tilde{z}_2)]\\&\quad\cdot\tilde{u}_4^2\tilde{z}_3^2B_1^{*2}B_2^{*2}x_{01}x_{02}\\&\quad+\exp[2(x_{02}\tilde{z}_2-x_{01}\tilde{u}_2)]\\&\quad\cdot(1+\tilde{u}_3\tilde{u}_4B_1^{*2}x_{01})^2\}.\end{aligned}\tag{29}$$

由于 $\hat{H}_2'$ 项这部分属于耦合项,作用量较小,所以可以用 Magnus 近似来给出其对应的时间演化算子. Magnus 展开式中头两阶近似形式为[14]

$$\Omega_1(t)=-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\int_0^t\mathrm{d}t_1\hat{H}_2'(t_1),\tag{30}$$

$$\Omega_2(t)=\frac{1}{2\hbar^2}\int_0^t\mathrm{d}t_2\int_0^{t_2}\mathrm{d}t_1[\hat{H}_2'(t_1),\hat{H}_2'(t_2)].\tag{31}$$

由方程(21)和(30),总的时间演化算符可以表示为

$$\begin{aligned}\hat{U}_I(t)&=\exp(u_1\hat{E}_0)\exp(u_2\hat{I}_{01})\\&\quad\times\exp(u_3\hat{a}_1^{\dagger})\exp(u_4\hat{a}_1)\\&\quad\times\exp(z_1\hat{E}_0)\exp(z_2\hat{I}_{02})\\&\quad\times\exp(z_3\hat{a}_2^{\dagger})\exp(z_4\hat{a}_2)\end{aligned}$$

$$\times \exp\left\{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\int_0^t \mathrm{d}t_1 \hat{H}_2'(t_1)\right\}. \tag{32}$$

2.4. 跃迁概率

从态$|v_{1f}, v_{2f}\rangle$到态$|v_{1i}, v_{2i}\rangle$的跃迁概率公式为

$$P_{if}(t) = |\langle v_{1i}, v_{2i} | \hat{U}_I(t) | v_{1f}, v_{2f}\rangle|^2, \tag{33}$$

长时间平均跃迁概率为

$$\bar{P}_{if} = \lim_{T\to\infty}\frac{1}{T}\int_0^T P_{if}(t)\,\mathrm{d}t. \tag{34}$$

将方程(32)代入(33)，可以得到从初态到目标态的跃迁概率随时间或激光频率的变化关系，由此可研究许多具体问题，比如多光子激发和选择激发控制等.下一节以氰化氘分子为例对上述问题进行了研究.

3. 计算结果和讨论

3.1. 多光子振动激发

根据构造的分子哈密顿算符，我们计算出了氰化氘分子的伸缩振动能谱，这项工作已发表[15]，计算结果与实验值符合较好，说明我们所采用的分子哈密顿是可靠的，可以用来进一步研究其振动激发控制问题.所有计算采用原子单位(a.u.).

我们首先讨论氰化氘分子在普通激光场$\varepsilon_0\cos(\omega_l t)$中的多光子激发的问题.通过调节场强$\varepsilon_0$和频率$\omega_l$，振动跃迁概率可以达到相对较大的值.随着激光频率的变化，我们可以获得一组振动跃迁峰，峰值所对应的激光频率若满足下面的条件，相应的振动激发可称为n光子吸收[16]：

$$\omega_l \cong \omega_n = \frac{(E_n - E_0)}{n\hbar}, \tag{35}$$

$E_n - E_0$是从基态到第n个激发态的能量间隔.图1和图2给出当场强为$\varepsilon_0 = 0.005$a.u.，激光频率从$\omega_l = 0.007$a.u.变化到$\omega_l = 0.012$a.u.时得到的跃迁峰.根据(35)式，可以知道这些振动激发分别是属于几光子吸收，在表1中给出.由表1可知跃迁$P_{00\to11}$属于近两光子共振激发，跃迁$P_{00\to12}$属于近三光子共振激发，跃迁$P_{00\to40}$和$P_{00\to04}$属于四光子共振激发，跃迁$P_{00\to13}$和$P_{00\to31}$属于近四光子共振激发.下面以四光子共振激发为例来讨论态选择激发的问题.

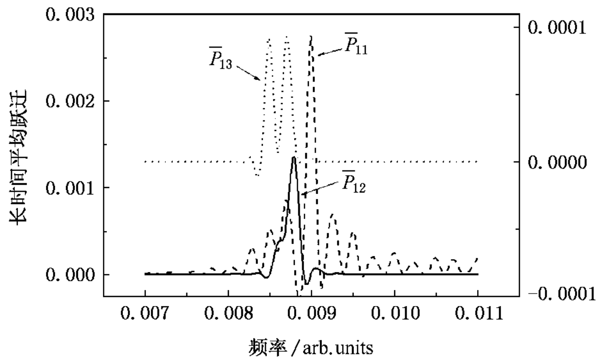

图1　长时间平均跃迁概率$P_{00\to11}$，$P_{00\to12}$，$P_{00\to13}$随激光频率的变化曲线($P_{00\to11}$和$P_{00\to12}$用左边的纵坐标表示，$P_{00\to13}$用右边的纵坐标表示)

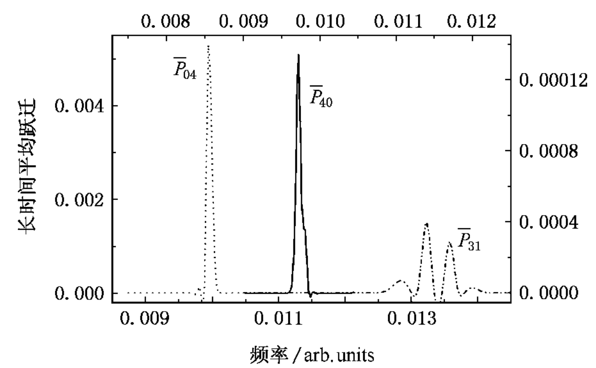

图2　长时间平均跃迁概率$P_{00\to40}$，$P_{00\to04}$，$P_{00\to31}$随激光频率的变化曲线($P_{00\to04}$和$P_{00\to31}$用左边的纵坐标和上边的横坐标给出，$P_{00\to40}$用右边的纵坐标和下边的横坐标给出)

表1　共振跃迁频率和n光子吸收

跃迁概率	共振频率ω_n	n光子吸收*
$P_{00\to11}$	0.0091	2.29
$P_{00\to12}$	0.0088	3.31
$P_{00\to13}$	0.0085/0.0087	4.45/4.35
$P_{00\to40}$	0.0113	4.08
$P_{00\to04}$	0.00855	4.04
$P_{00\to31}$	0.0114/0.0117	3.85/3.75

*利用(35)式计算得到.

3.2. 振动激发的控制

脉冲调频激光已经成为分子动力学控制的有力工具，本文采用几种常用的脉冲形式来讨论控制问题.激光场形式如下：

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 f(t)\cos\Omega(t), \tag{36}$$

其中$\Omega(t) = \int_0^t (\omega_1 + \omega_2 \mathrm{e}^{-(t'/\tau)^2})\mathrm{d}t'$，$\tau$为激光脉冲宽度.

脉冲函数分别为

$$f_1(t) = \sin^2(\pi t/\tau), \tag{37a}$$

$$f_2(t) = \exp[-4(\ln 2)(2t/\tau - 1)^2], \tag{37b}$$

$$f_3(t) = 1 - |2t/\tau - 1|. \tag{37c}$$

通过调节参数 ε_0，ω_1 和 ω_2 的值可以实现目标态的选择激发. 首先根据得到的共振跃迁概率调节 ω_1 和 ω_2 的值，使目标态的激发概率随脉冲变化逐渐增加，然后再调节场强的值，使目标态的激发概率达到最大值. 选取激光脉冲宽度 $\tau = 50000$a.u.，对振动态(4,0)和(0,4)在三种不同脉冲下的选择激发进行了研究，结果在表 2 中给出. 结果表明在正弦平方脉冲形式下两个振动态的选择概率最大，说明这种脉冲函数对态选择激发控制效果最好，这和其他研究结果是一致的[16].

表 2 不同脉冲函数下的选择激发概率值

跃迁概率	正弦平方型	Gaussian	三角型
$P_{00\to40}$	0.213	0.207	0.181
$P_{00\to04}$	0.203	0.199	0.179

图 3 和图 4 给出了氰化氘分子在脉冲函数 $f_1(t)$ 下振动态(4,0)和(0,4)的选择激发曲线，激光优化参数在表 3 中给出. 图 3 和图 4 中只给出了跃迁概率值大于 10^{-5} 的振动激发曲线，比较两图，可以看出在调谐脉冲控制下，(4,0)态的选择激发中，概率值大于 10^{-5} 的振动激发曲线明显少于(0,4)态的选择激发出现的振动激发曲线. 在图 3 中除了目标态在激光脉冲末达到较大的值外，其他态的激发概率都逐渐减小接近零，而图 4 中还有其他态的激发概率在脉冲末也增加到某个值，只是比目标态的概率值小一些. 另外从表 3 中也可以看到(0,4)振动态的激发需要更高的光强，这些都说明在氰化氘分子中 C—N 键要比 C—D 键更难被激发. 这在其他文献中也有报道[17,18]. 对另外两个近四光子激发，即振动态(1,3)和(3,1)，研究中发现用单一的调谐激光脉冲很难实现其选择激发，激发概率很小，说明同时吸收四个光子到达这两个态的概率是非常小的，其选择激发不能采用单纯的一个激光脉冲，这也是今后工作的研究方向.

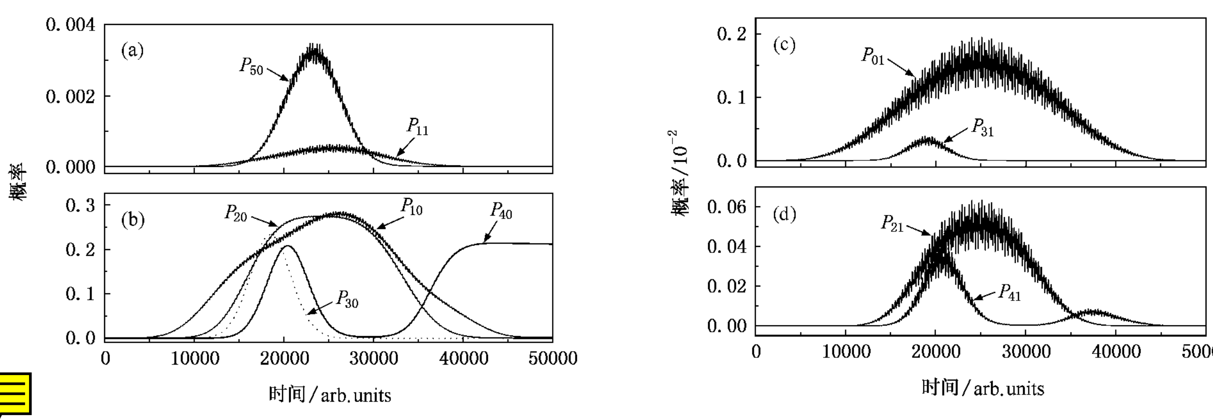

图 3 振动态(4,0)的选择激发. 值大于 10^{-5} 的激发概率随时间的变化曲线((b)中的加粗线代表目标态的激发概率曲线)

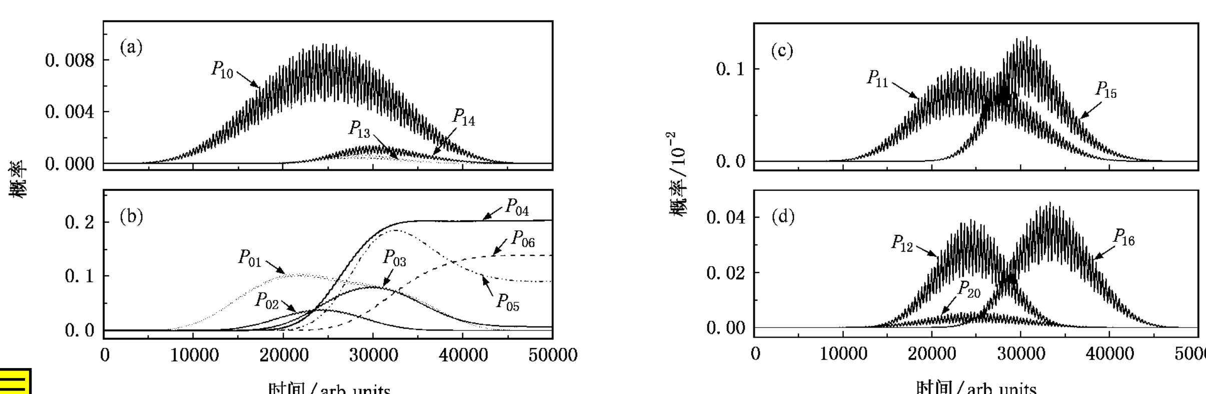

图 4 振动态(0,4)的选择激发. 值大于 10^{-5} 的激发概率随时间的变化曲线((b)中的加粗线代表目标态的激发概率曲线)

表 3　在正弦平方脉冲函数下的激光优化参数

跃迁概率	脉冲振幅	脉冲频率 ω_1	脉冲频率 ω_2
$P_{00\to40}$	0.023	0.01142	0.000036
$P_{00\to04}$	0.024	0.00845	0.000037

4. 结　　论

本文利用李代数方法成功地研究了线性三原子分子振动态的多光子激发，实现了态选择激发过程，研究结论与其他文献符合较好. 由于本方法避免了求解含时薛定谔方程使计算量大大减少，节省了计算时间.

[1] Van Leuven P，Malvaldi M，Persico M 2002 *J. Chem. Phys.* **116** 538

[2] Oomens J，Moore D T，Meijer G，von Helden G 2004 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **6** 710

[3] Makarov GN 2005 *Physics-Uspkhi* **48** 37

[4] Colgan J，Glass D H，Higgins K，Burke P G 1998 *Comput. Phys. Commun.* **114** 27

[5] Chang J，Ding S L，Wyatt R E 1985 *J. Chem. Phys.* **83** 3244

[6] Yuan F，Ding S L 1996 *Acta Physics Sinica* **45** 20（in Chinese）[袁峰、丁世良 1996 物理学报 **45** 20]

[7] Dai Y，Geng Z H，Ding S L 2002 *Phys. Rev.* A **66** 043415

[8] Dai Y，Ding S L 1998 *Acta Physics Sinica* **47** 922（in Chinese）[戴瑛、丁世良 1998 物理学报 **47** 922]

[9] Levine R D 1983 *Chem. Phys. Lett.* **95** 87

[10] Wu G 2001 *Vibrational spectroscopy of molecules*（Beijing：Tsinghua University Press）p163

[11] Lie G C，Peyerimhoff S P，Bunenker R J 1981 *J. Chem. Phys.* **75** 2892

[12] Alhassid Y，Levine R D 1978 *Phys. Rev.* **18** 89

[13] Wei J，Norman E 1964 *Proc. Am. Math. Soc.* **15** 327

[14] Leasure S C，Milfeld K F，Wyatt R E 1981 *J. Chem. Phys.* **74** 6197

[15] Feng H R，Ding S L 2007 *J. Phys.* B **40** 69

[16] Jakubetz W，Just B，Manz J，Schreier H J 1990 *J. Phys. Chem.* **94** 2294

[17] Chelkowki S，Bandrauk A D 1991 *Chem. Phys. Lett.* **186** 264

[18] Brezina R，Liu W K 2004 *J. Phys. Chem.* A **108** 8852

Control of vibrational excitation for the linear triatomic molecule by the Lie-algebra approach*

Feng Hai-Ran[1)]　Ding Shi-Liang[2)]

1)（*Department of Physics*，*Jining University*，*Jining* 273155，*China*）

2)（*Department of Physics and Microelectronics*，*Shandong University*，*Jinan* 250100，*China*）

（Received 18 May 2007；revised manuscript received 4 July 2007）

Abstract

In this paper the control of vibrational excitation for the linear triatomic molecule has been studied. Selective vibrational excitation has been achieved successfully. Multiphoton excitation and the influence of the laser pulse shape on control have also been discussed.

Keywords：multiphoton，Lie-algebra，laser

PACC：3380K，0210

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China（Grant Nos. 10474058，10674083）.