

强红外场作用下分子的多光子离解理论*

甘 子 钊 杨国桢 冯克安 黄锡毅
(北京大学物理系) (中国科学院物理研究所)

在较强的红外激光场作用下,多原子分子会发生具有明显的同位素选择性的离解^[1]. 实验表明,这类离解不是与分子间碰撞相联系的热离解,而是多光子吸收引起的光致离解. 关于这类多光子光致离解过程,至今还没有一个比较满意的物理模型来说明. 我们在这项工作中,试图提出一个物理模型,并就 SF_6 分子的多光子光致离解现象作一些定量的估计. 结果还比较满意. 以下简略地叙述基本的物理考虑和结论,详细的理论推导和计算结果将另文发表.

按我们的理解,多光子光致离解过程可以用单分子化学反应的形式来表述:

A (分子) + W (多个光子) $\longrightarrow A^*$ (激活分子) $\longrightarrow B + C$ (离解). 分子吸收多个光子后,达到能量大于其离解能(即使某一原子间键断开所需的最小能量)的振动状态——分子被激活了;激活分子的振动能量是分布在分子的许多振动模式上的,但每个振动模的能量则并不是很高;激活分子经过一段时间,各振动模之间的“干涉”有可能使某一键的“形变”超过引起断裂的限度,从而发生分子离解. 这段时间平均的长短便决定光致离解的速率. 分子间的碰撞会使激活分子失去能量,甚至使它变成非激活的,所以气压的升高将使离解速率下降.

激励多原子分子——一个多维的非简谐振子系统——包括两个过程:先是外场激励与它频率相近的振动模;再就是通过这个振动模与其它振动模的非简谐耦合作用,间接激励其它的振动模. 在处理非简谐量子振子和交变外场的相互作用时,我们对量子振子的时间演化算符 $U(t, 0)$ 的方程,采用了一种逐级近似的方法,在第一级近似下:

$$U(t, 0) \approx U^{(1)}(t, 0) = e^{-i\omega t(a^+ + a + 1/2)} e^{d(t) + \xi_1(t)a^+} e^{-\xi_1^*(t)a}, \quad (1)$$

其中 ω 是振子的简谐频率, a^+ 和 a 是振子的产生和湮没算符. (1) 式说明,在一级近似下,振子的状态是一个“相干态”——一个运动着的“波包”. 在时刻 t 时振子处在态 $|n\rangle$ 上的几率(相应于能级 n 的布居数)为

$$P_n(t) = e^{-|\xi_1|^2} \frac{1}{n!} |\xi_1|^{2n}. \quad (2)$$

这是一个泊松分布, $\bar{n} = |\xi_1|^2$.

$\xi_1(t)$ 满足的方程就是振子的复振幅(振子坐标为 $q \sim \xi_1 e^{-i\omega t} + \xi_1^* e^{i\omega t}$) 满足的经典运动方程. 也就是说波包的“整体”运动将是振子的经典非线性振动. 更高级的近似将表现为这个“波包”的弥散和对波包运动的小修正. 不过这将是很复杂的.

我们用 Крылов-Боголюбов 的渐近方法讨论了 ξ_1 的方程. 看到在外场比较弱时,方

* 1978 年 3 月 8 日收到.

程有两个中心型平衡点和一个鞍点型平衡点。从基态开始的时间演化在 ξ_1 平面上表现为图 1 的轨迹, 是环绕离原点较近的中心点的轨道, 相当于振幅 $|\xi_1|$ 较小的非线性振动。在外场强到一定程度后, 方程便只有那支离原点较远的中心型平衡点; 从基态开始的时间演化表现为 ξ_1 平面上的半径较大的轨道 (图 2), 这相当于振幅较大的非线性振动。运动性质在场强变化时发生的这样的“跳变”, 相应于从光强的某一数值开始 (也可以叫做“阈值”), 振子的激励突然加强, 分子的离解显著增加; 但是, 由于分子初态按转动态的分布和存在不同的转动支 (相当于有略有不同的 ω 和略有不同的非简谐性), 对于大量分子的体系来说, 这样的阈值行为就变得不是特别明显。

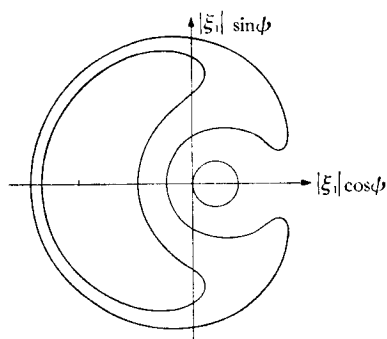


图 1

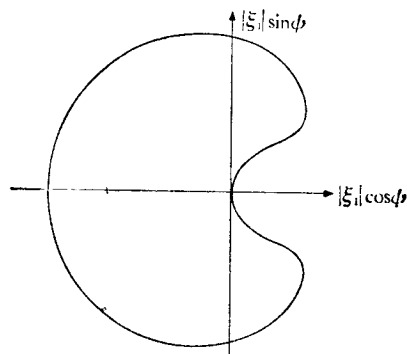


图 2

把 SF_6 分子的 ν_3 模的光谱数据 (变为有 q' 项的非简谐势) 代入这个模型的公式中, 用计算机对 ξ_1 进行了几组数值模拟, 计算得到的“阈值”光强与实验值 ($\sim 23 \text{ MW/cm}^2$) 是相近的。这时, ν_3 模在 $n = 4, 5$ 能级上的布居数比 SF_6 在热离解温度时相应能级的布居数还要大一些。在数值模拟中, 还可以看到文献 [1] 和 [2] 中指出过的对非简谐性的转动补偿作用; 也可以大致解释文献 [3] 中发现的“低温红移”现象。

用类似的方法和数值模拟可讨论分子其它振动模与被直接激励的模的耦合。正如许多理论分析和数字模拟已经证明了的^[4]: 一组耦合的经典振子在满足

$$\sum n_i \omega_i \approx 0 \quad (3)$$

n_i 为整数时才会有能量在振子之间迅速和有效的转移, 并且振幅愈大, 转移愈迅速、有效。从量子跃迁的概念看, 这个要求是很好理解的。这相当于要求模式之间存在着近似的 Fermi 共振。我们将从这一要求出发, 分析在能量转移过程中起显著作用的非简谐耦合项可能的各种形式, 以及能量转移的各种类型。这样激励出来的各振动模上能量的分布是很有特色的, 进一步的工作可能会阐明它对单分子离解的性质的影响。

参 考 文 献

- [1] R. V. Ambartsumian, Y. A. Gorokhov, V. S. Letokhov, G. N. Makarov and A. A. Puretzki, *JETP Lett.*, **23**(1976), 26; *ibid.*, **22**(1975), 374.
- [2] D. M. Larsen and N. B. Bloembergen, *Opt. Comm.*, **17**(1976), 253.
- [3] L. S. Letokhov, Paper Presented at the Laser Chemistry Conference, Steamboat Springs, Colorado, February (1976).
- [4] J. Ford, *J. Math. Phys.*, **2**(1961), 387; L. Galgani, A. Scotti, *Riv. Nuovo Ciment.*, **2**(1972), 189.

A THEORY OF MULTIPHOTON DISSOCIATION OF MOLECULES IN AN INTENSE I. R. LASER FIELD

GAN ZI-ZHAO

(Department of Physics, Beijing University)

YANG GUO-ZHEN FENG KE-AN HUANG XI-YI

(Institute of Physics, Academia Sinica)