

双原子分子在强红外激光场中的 多光子解离理论

丁世良

(山东师范大学物理系, 济南 250014)

马 杰 关大任

(山东大学理论化学研究室, 济南 250100)

(1995 年 2 月 28 日收到)

研究双原子分子的红外多光子解离, 外场与分子的相互作用采用偶极近似, 由 Close-Coupling 方法, 可将体系的 Schrödinger 方程转化为一个矩阵方程, 其中的系数矩阵具有时间周期性. 因此, 能够应用 Floquet 理论非常有效地减少计算工作量而得到方程的解. 为了给出数字结果, 详细计算了 HF 分子的多光子解离, 所用红外激光场的强度为 $1.25 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$.

PACC: 3380; 0210

1 引 言

分子的红外多光子解离是在 70 年代初发现的, 这一重要实验事实随即受到普遍重视. 近十年来, 在这方面的研究工作取得了很大进展, 尤其是最近利用超短红外激光脉冲技术, 能使某些分子中的强键断裂而弱键却保持不变. 随着快速计算机的使用, 从理论上探讨多光子过程的机理, 研究分子的最佳解离通道、确定引起分了解离的辐射场频率和强度、提高解离效率是可能的. 为此已提出了不少理论模型和方法, 新方法还在不断提出. 本文中, 应用量子理论处理分子系统, 而外场是经典场. 这种半经典理论导致一个维数很大的微分方程组, 方程组中的系数包含随时间变化的激光场, 所以具有时间周期性. 由 Floquet 理论^[1]得到: 只要计算出一个光学周期内的数字解, 就很容易求得任意长时间的数字解. 这就非常有效地减少了大量的计算工作.

2 理论方法简介

2.1 无外场时分子的运动方程

$$(\hat{T} + V(r) + W(r))\phi = \epsilon\phi, \quad (1)$$

其中, $\hat{T}$ 是分子的动能算符, 内部势能是 Morse 势 $V(r) = D[e^{-2\alpha(r-r_0)} - 2e^{-\alpha(r-r_0)}]$, r_0

是分子的平衡键长, α 和 D 是分子性质决定的常数. 光学势^[2] $W(r) = -i \frac{V_0}{1 + e^{(r^* - r_0)/\alpha}}$ 中有三个参数, 调整它们使 $V(r)$ 和 $W(r)$ 不重合, 即 $V(r) \neq 0$ 处 $W(r) \approx 0$, 可保证光学势的引入并不影响分子的束缚态. 而 $V(r^*) = 0$ 时, $W(r^*) \neq 0$, 这表示 $W(r)$ 将分子的连续态变为具有一定寿命的准连续态. 分子一旦到达准连续态就被认为解离了. 为解方程(1), 选一组正交归一的基函数

$$f_n = \left[\frac{2}{r^* - r_e} \right]^{1/2} \sin \left[\left(n + \frac{1}{2} \right) \cdot \pi \frac{r - r_e}{r^* - r_e} \right], \quad r_e \leq r \leq r^*, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

将方程(1)中的波函数用这组基函数展开

$$\Phi_{v,J}^m = \sum_n C_n^{v,J} \frac{1}{r} f_n \cdot Y_J^m(\theta, \varphi), \quad (2)$$

方程(1)的边界条件如下:

$$\Phi_{v,J} \Big|_{r=r^*} = 0, \quad \frac{d}{dr} \Phi_{v,J} \Big|_{r=r^*} = 0,$$

方程(1)的数字解, 本征函数和本征值, 即可求得.

2.2 分子在激光场中的运动方程

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = (H_0 + W(r) - E_0 \mu(r) \cos \omega t \cdot \cos \theta) \Psi, \quad (3)$$

式中, $H_0 = \hat{T} + V(r)$ 是分子本身的哈密顿算符, $\mu(r) = \mu_0 r e^{-\beta r^4}$ ^[2] 是分子的偶极矩, μ_0 和 β 是常数. θ 是偶极矩与电场强度间的夹角. E_0 和 ω 分别是电场强度的振幅和圆频率. 方程(3)中的波函数用方程(1)中的波函数展开而得

$$\Psi(r, \theta, \varphi, t) = \sum_v^{N_1} \sum_{J,m}^{N_2} g_{v,J}^m(t) \Phi_{v,J}^m(r, \theta, \varphi), \quad (4)$$

N_1 是束缚态的数目, N_2 是准连续态的数目. (4)式代入方程(3), 并将所得方程的两端投影到 $\langle \Phi_{v',J'}^m |$ 上, 得到系数 $g_{v',J'}^m$ 满足的方程为

$$i\hbar \dot{g}_{v',J'}^m = g_{v',J'}^m \epsilon_{v',J'} - E_0 \cos \omega t \sum_{v,J,m} g_{v,J}^m \langle \Phi_{v',J'}^m | \mu(r) \cos \theta | \Phi_{v,J}^m \rangle. \quad (5)$$

$$v', J' = 0, 1, 2, \dots; \quad v, J = 0, 1, 2, \dots; \quad m = J, J-1, \dots, -J; \quad m' = J', J'-1, \dots, -J'.$$

2.3 Floquet 理论的应用

由于强激光场, 方程组(5)中的耦合项很大, 不能应用微扰方法求解这个方程组. 而方程的个数就是分子的微观状态数, 包括束缚态数和准连续态数. 所以求这个微分方程组的数字解, 需要大量的计算工作. 应用 Floquet 理论, 只需要计算得到一个光学周期内的解, 便可得到任意时刻的解.

将方程组写成矩阵方程的形式, 其系数矩阵具有时间周期性. 用 N 表示分子的内态数, 即方程组包含 N 个方程, 系数矩阵是一个 $N \times N$ 的方阵. 给定一个初条件, 可得到方程组的一个特解, 共有 N 个线性独立的特解. 每个特解排成矩阵的一个列, N 个线性独

立的特解组成一个方阵,称为解方阵.对于给定 N 个特殊的初条件,存在一个规范化的解方阵,其形式如下:

$$\underline{G}(t) = \underline{P}(t) \cdot e^{i\mu\omega t}, \quad (6)$$

其中, $\underline{P}(t)$ 是周期性方阵, μ 为对角方阵.或者写为

$$\underline{G}(t) = \begin{bmatrix} P_{1,1}(t)e^{i\mu_1\omega t} & P_{1,2}(t)e^{i\mu_2\omega t} & \cdots & P_{1,N}(t)e^{i\mu_N\omega t} \\ P_{2,1}(t)e^{i\mu_1\omega t} & P_{2,2}(t)e^{i\mu_2\omega t} & \cdots & P_{2,N}(t)e^{i\mu_N\omega t} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ P_{N,1}(t)e^{i\mu_1\omega t} & P_{N,2}(t)e^{i\mu_2\omega t} & \cdots & P_{N,N}(t)e^{i\mu_N\omega t} \end{bmatrix}.$$

矩阵 $\underline{G}(t)$ 的每个列是方程组的一个特解,称为 **Floquet** 模式,共有 N 个 **Floquet** 模式,第 m 个 **Floquet** 模式的波函数为

$$\Psi_m^F(\mathbf{r}, t) = e^{i\mu_m\omega t} \sum_{k=1}^N P_{k,m}(t) \Phi_k(\mathbf{r}), \quad m = 1, 2, \cdots, N, \quad (7)$$

$\Phi_k(\mathbf{r})$ 是分子的第 k 个本征函数.

T 表示外场的周期,由(6)式得

$$\begin{aligned} \underline{G}(T) &= \underline{P}(T)e^{i2\pi\mu} = \underline{P}(0)e^{i2\pi\mu} = \underline{G}(0)e^{i2\pi\mu}, \\ e^{i2\pi\mu} &= \underline{G}(0)^{-1} \cdot \underline{G}(T). \end{aligned} \quad (8)$$

$\underline{G}(0)$ 由初条件确定,求得一个光学周期内的解方阵后,也已知 $\underline{G}(T)$,由(8)式可得 μ ,然后由(6)式计算一个光学周期内的 $\underline{P}(t) = \underline{G}(t)e^{-i\mu\omega t}$.因 $\underline{P}(t)$ 的周期性,利用(6)式即得到任意长时间的解方阵 $\underline{G}(t)$,再由(7)式计算出体系的 N 个波函数.改变初条件,可得到另一个解方阵 $\underline{D}(t)$,这个新解方阵与上述规范化解方阵的关系如下:

$$\begin{aligned} t=0 \text{ 时,} \quad \underline{D}(t) &= \underline{G}(t) \cdot \underline{G}(0)^{-1}, \\ \underline{D}(0) &= \underline{G}(0) \cdot \underline{G}(0)^{-1} = \mathbf{E}, \end{aligned} \quad (9)$$

$\underline{D}(0)$ 是单位矩阵,即 $D_{ij}(0) = \delta_{ij}$. $\underline{D}(t)$ 中的 N 个列是方程组(5)的 N 个特解.第 m 个特解的初条件是 $D_{mm}(0) = 1$, $D_{mn}(0) = 0$ ($m \neq n$),这表示当 $t=0$ 时,分子处在第 m 个微观状态上,在 t 时刻从第 m 态到第 n 态的跃迁概率为 $|D_{mn}(t)|^2$,分子从第 m 态解离的概率是

$$P_m = 1 - \sum_n |D_{mn}(t)|^2. \quad (10)$$

解离概率的长时间平均值是外场频率 ω 的函数

$$\bar{P}_m = \lim_{t_1 \rightarrow \infty} \frac{1}{t_1} \int_0^{t_1} P_m(t_1) dt_1. \quad (11)$$

3 计算结果

以双原子分子 **HF** 为例,计算了多光子解离,用到的参数值列于表 1 中.

表 1 计算时的参数值

D	5.716 eV	r^*	$11.5 a_0$	V_0	0.04 eV
r_e	$0.5 a_0$	β	$0.064 a_0^{-4}$	m_H	1.00797 a. u.
α	$1.22 a_0^{-1}$	μ_0	$2.369 \text{ eV}^{1/2} a_0^{3/2}$	m_F	18.9984 a. u.

a_0 为玻尔半径(亦称玻尔第一半径)。

3.1 解离概率随外场频率的变化

为讨论处于振动态的分子解离,取转动量子数 $j=0$, 外场强度 $I=1.25 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$, 频率范围在 $3000.0\text{--}4000.0 \text{ cm}^{-1}$ 之间, 激光作用时间为 2.5 ps . 双原子分子为 HF, 它做非简谐振动, 其能级间隔不等, 越是高能级彼此就靠得越近. 当任意两个能级之差等于外场光子能量的整数倍时, 分子可同时吸收多个光子从低能级跃迁到高能级, 或者解离, 这称为共振吸收. 对于初始状态为振动基态的 HF 分子, 计算结果是, 只有 3 个频率的外场能引起分子解离, 这 3 个频率分别为 $3410.0, 3450.0, 3570.0 \text{ cm}^{-1}$ (见图 1). 第 3 个频率最高, 对应的解离概率最大, 因为频率高, 光子能量就大, 产生同样的跃迁吸收的光子数少. 这表明分子同时吸收较少光子数的概率要比同时吸收较多光子数的概率大, 这正是多光子现象难以观测的原因.

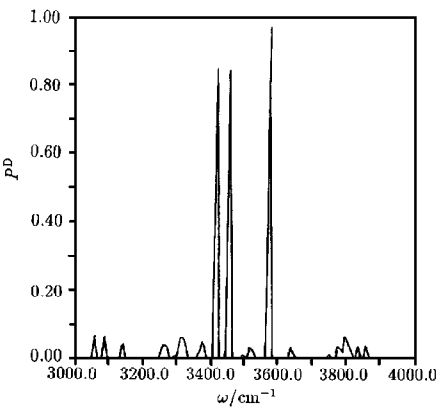


图 1 初态振动量子数 $v=0$, 解离概率随外场频率的变化

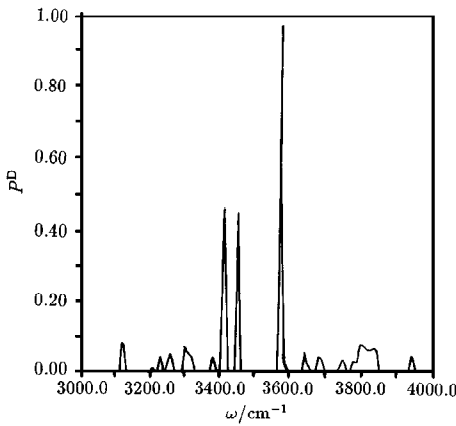


图 2 初态振动量子数 $v=2$, 解离概率随外场频率的变化

分子初态的振动量子数为 $v=1, 2, \dots, 8$ 时, 所得结果与上述振动基态的结果基本类似, 图 2 和图 3 分别给出初态的振动量子数 $v=2$ 和 $v=5$ 时的解离概率与外场频率的关系, 频率 3570.0 cm^{-1} 对应的解离概率峰仍然较高. 另外两个频率对应的峰较低. 随着初始状态振动量子数的增加, 除上述 3 个频率以外的其他频率对应的解离概率与振动基态时相比, 变化并不明显. 当分子的初态振动量子数 $v=9, 10, 11, 12$ 时, 在较广泛的频率范围内解离概率都较大. 图 4 表示初始振动量子数 $v=11$ 时的解离概率随激光频率的变化. 频率在 $3000.0\text{--}3140.0 \text{ cm}^{-1}$ 的范围内, 相应的解离概率都很小, 但变化较剧烈. 随着激光频率的继续增加, 除少数几个频率对应的解离概率很小外, 其他的解离概率都相当

大,但频率为 3530.0 cm^{-1} 的外场不能使分子解离. 频率 $3240.0, 3380.0, 3620.0, 3840.0\text{ cm}^{-1}$ 都对应很大的解离概率. 当分子处在高振动激发态时, $v=14, 15, \dots, 19$. 除了几个孤立的频率外,几乎所有的频率都对应很大的解离概率,分子得到充分的解离,即具有绝大多数频率的光子都可由于共振吸收而使分子进入准连续态,也就是解离状态. 图 5 中的分子初态振动量子数 $v=16$, 很小的解离概率对应的频率是 $3290.0, 3470.0, 3770.0\text{ cm}^{-1}$. 图 6 中的分子初态振动量子数 $v=18$, 3 个很小的解离概率对应的频率为 $3230.0, 3290.0, 3520.0\text{ cm}^{-1}$. 可见即使分子处在高振动激发态,也并非所有的红外光子都能引起解离,因为具有这些极个别频率的红外光子不能产生向准连续态的共振跃迁.

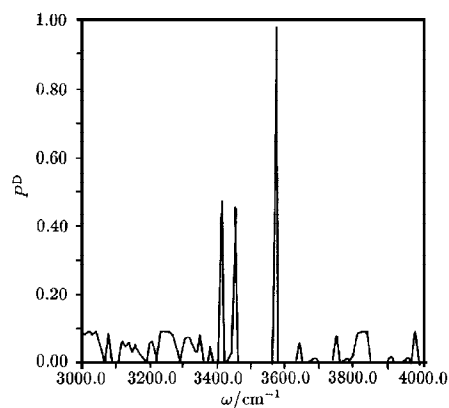


图 3 初态振动量子数 $v=5$, 解离概率随外场频率的变化

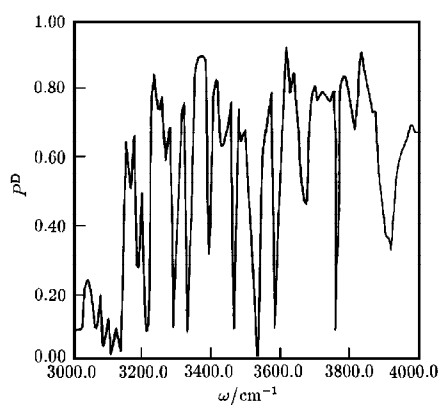


图 4 初态振动量子数 $v=11$, 解离概率随外场频率的变化

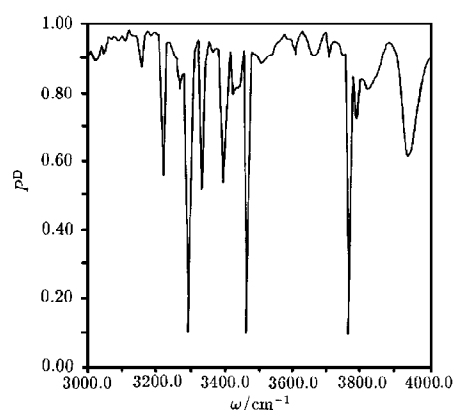


图 5 初态振动量子数 $v=16$, 解离概率随外场频率的变化

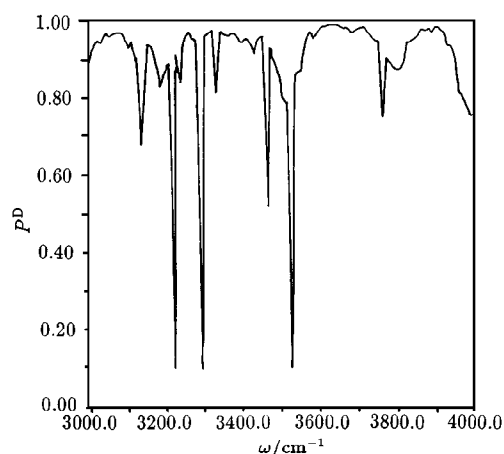


图 6 初态振动量子数 $v=18$, 解离概率随外场频率的变化

3.2 解离概率与时间的关系

为理解多光子解离的过程, 现在讨论处在不同振动态的分子被具有共振频率

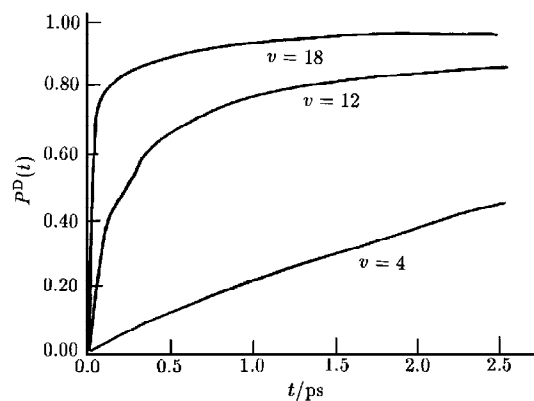


图 7 外场频率 $\omega = 3410.0 \text{ cm}^{-1}$, 分子初态振动量子数 $v = 4, 12, 18$, 解离概率与时间的关系

3410.0 cm^{-1} 的激光场解离的特点. 对于初态的振动量子数 $v \leq 7$ 的低振动态, 分子的解离概率随时间缓慢地增加, 说明解离过程并不是分子一次吸收多个光子而直接跃迁到准连续态, 而是通过共振吸收先跃迁到某一较高振动激发态, 再吸收光子继续跃迁直到解离. 所以要使分子解离, 即解离概率很大, 需要时间较长. 当分子处在高振动激发态时, $15 \leq v \leq 19$, 解离概率随时间指数上升, 在很短的时间内解离概率就达到很大的数值. 这表明分子吸收光子后直接跃迁到准连续态, 这种过程需要的时间很短. 当分子的初态振动量子

在 8 和 14 之间时, $8 \leq v \leq 14$, 解离概率随时间的变化关系介于上述两者之间, 既有直接到准连续态的共振跃迁, 也有间接到准连续态的相继共振跃迁. 图 7 中的 3 条解离曲线对应的初态振动量子数分别是 $v = 4, 12, 18$.

3.3 增加一个转动态对解离概率的影响

增加转动态, 可使分子内态的数目增加, 有利于能量匹配而产生共振吸收. 但由于分子微观状态数的增多, 使微分方程组的维数变大, 而数字计算量急剧增加. 为此只讨论最简单的情况, 即 $v=0, J=0, m=0$ 和 $v=0, J=1, m=0$, 前者的解离概率随时间的变化绘于图 8 中, 后者的绘于图 9 中. 一个转动态的加入对解离概率的影响不大, 只是图 9 中的曲线变得不光滑了. 这是因为 $J=1$ 的转动态的能量与 $J=0$ 的转动基态的能量差别不

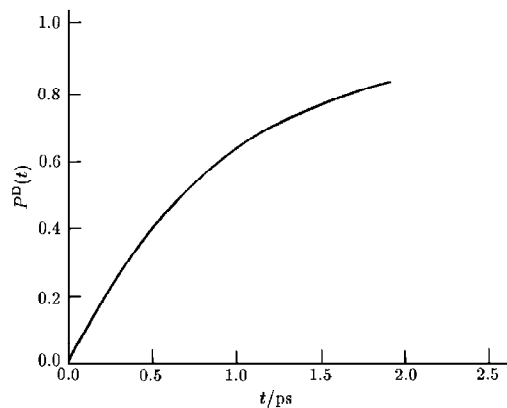


图 8 激光频率 $\omega = 3410.0 \text{ cm}^{-1}$, 初态的振动量子数 $v=0$, 初态的转动量子数 $J=0$, 初态的磁量子数 $m=0$, 解离概率与时间的关系

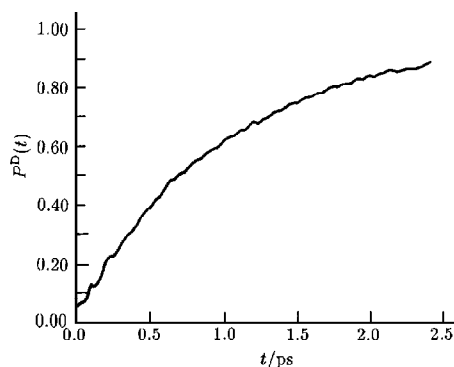


图 9 激光频率 $\omega = 3410.0 \text{ cm}^{-1}$, 初态的振动量子数 $v=0$, 初态的转动量子数 $J=1$, 初态的磁量子数 $m=0$, 解离概率与时间的关系

大的缘故. 如果转动量子数取得较大, 转动态数相当多, 所得结果将明显地不同于 $J=0$ 的结果, 由于计算量太大而限制了本方法的应用. 借助一些近似理论方法处理转动的作用, 将有助于研究高转动量子数对解离概率的影响.

4 结 语

光学势将半无限空间内的积分变为有限范围内的积分, 即把 $0 \rightarrow \infty$ 的积分运算约化为 $r_0 \rightarrow r^*$ 的积分运算. 而 Floquet 理论将时间半无限范围内的计算, 即 $0 \rightarrow \infty$ 的计算, 归结为一个光学周期内的计算.

- [1] F. R. Moulton, *Differential Equation*, MacMillan, New York, 1930, Chapt. 17; K. F. Milfeld, R. E. Wyatt, *Phys. Rev.*, **A27**(1983), 72; S. Leasure, R. E. Wyatt, *Opt. Eng.*, **19**(1980), 46.
- [2] C. Leforestier, R. E. Wyatt, *J. Chem. Phys.*, **78**(1983), 2334.
- [3] 丁世良、潘陆宁、邓从豪, 中国科学, B 辑, 1990, 344.
- [4] 丁世良、马 杰、关大任, 原子与分子物理(中国科学技术大学出版社, 合肥, 1994), 第 302 页.

A DIATOMIC MOLECULE MULTIPHOTON DISSOCIATION IN INTENSE FIELDS

DING SHI-LIANG

(*Department of Physics, Shandong Normal University, Jinan 250014*)

MA JIE Guan DA-REN

(*The Institute for Theoretical Chemistry, Shandong University, Jinan 250100*)

(Received 28 February 1995)

ABSTRACT

This work deals with the multiphoton dissociation of diatomic molecule in intense IR laser field, the interaction between field and molecules is approximated to that between field and the dipoles. The Schrödinger equation is solved by using Close-Coupling method and Floquet theory. Numerical results for molecule HF are given.

PACC: 3380; 0210