

强激光场中双原子分子多光子激发的 李代数方法

袁 峰 丁世良¹⁾

(山东大学理论化学研究室, 济南 250100)

(1994年9月14日收到)

用“模拟势-李代数”方法研究了双原子分子在强激光场中的多光子振动激发, 计算了跃迁几率与外场频率、时间的关系, 讨论了有两个激光场时跃迁几率所受的影响.

PACC: 3380; 0210

1 引 言

分子的多光子过程的研究^[1]是分子动力学中一个引人注目的课题. 它是指分子同时相干地吸收或辐射两个或两个以上光子的跃迁过程. 其理论研究对当前“选模化学”的发展有着重要作用.

从基本描述方法上考虑, 理论处理方法可分为三类: 一是全量子描述, 即分子与激光场都采用量子力学描述; 二是半经典描述, 即激光场是经典的, 而分子体系是量子化的. 已有人证明^[2], 对强激光场, 半经典处理与全量子处理的结果是等价的; 三是经典描述. 我们的方法属于第二种. 在具体的理论方法上, 有 Coulter 微扰理论方法^[3]、纯粹的量子电动力学方法^[4]和 Floquet 理论方法^[5]等. 尤其是以后者发展最为成熟, 应用最为广泛. 它利用哈密顿量是时间的周期函数这一特点, 用密耦合波包法等数值方法精确求出第一个周期的解后, 根据 Floquet 定理得出以后各周期的解. 李代数方法是用解一个微分方程组来代替解薛定谔方程, 数字计算量相对减少, 同时利用递推方法可根据需要提高计算结果的精确度.

2 基本理论方法

2.1 系统的哈密顿量与薛定谔方程

本文的研究对象是处于强激光场中的无转动的双原子分子 AB. 自由分子的哈密顿

1) 通讯联系人.

量为

$$\hat{H}_0 = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(x), \quad (1)$$

式中 m 为分子 AB 的约化质量, x 为两原子的距离, $V(x)$ 为相互作用能. 当激光场较强时, 分子振动的非谐性表现显著, 故我们在此取与实际情况较接近的 Morse 势:

$$V_{\text{Morse}}(x) = De \{2 - \exp[-\alpha(x - x_e)]\}^2 - De. \quad (2)$$

用经典电场在电偶极近似^[6]下, 激光与分子的相互作用能为

$$- \mu(x) E \cos(\omega_l t), \quad (3)$$

式中 E 为电场强度, ω_l 为频率, $\mu(x)$ 为偶极矩, 其形式选为^[7]

$$\mu(x) = A x e^{-\epsilon x^4}. \quad (4)$$

系统的总哈密顿量为

$$\hat{H}(x, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V_{\text{Morse}}(x) - \mu(x) E \cos(\omega_l t). \quad (5)$$

由于强激光场, 式中等号右边第 3 项不能视为微扰项. 而李代数方法处理本问题时, 电场强度作为群参数出现在时间演化算子中, 可以不考虑其数值的大小. 为了研究从基态到激发态的跃迁, 而激发态的能量高, 李代数方法不宜于取势能展开式中方次较高的项. 本文用一个三次方函数, 优选其中的系数使它在尽量大的范围内与 Morse 势符合. 用同样方法处理分子的偶极矩,

$$V_{\text{Morse}}(x) = a_1 x + a_2 x^2 + a_3 x^3 + c, \quad (6)$$

$$\mu(x) = a'_1 x + a'_2 x^2 + a'_3 x^3 + c'. \quad (7)$$

这种方法得到的结果优于泰勒展开, 如对于 Morse 势^[8]

$$V_{\text{Morse}}(x) = 0.2101 \{1 - \exp[-1.22(x - 1.75)]\}^2 - 0.2101.$$

模拟结果为

$$V_{\text{Morse}} = 0.3294(x - 1.75)^2 - 0.01318(x - 1.75) - 0.2441(x - 1.75)^3 - 0.2102.$$

用泰勒级数展开的结果为

$$V'(x) = 0.6254(x - 1.75)^2 \frac{1}{2} - 0.2101 - \frac{2.289}{6}(x - 1.75)^3.$$

这两个结果画出的曲线与 Morse 曲线见图 1. 可直观地看出模拟法比展开法优越. 为了定量说明之, 我们用分布高斯基方法^[9]分别求出了两个势函数对应的本征能及原 Morse 函数的本征能, 见表 1.

表 1

能 级	Morse 势	模 拟	相对误差 1%	展 开	相对误差 1%
0	-0.20071	-0.20097	0.13	-0.20096	0.12
1	-0.18256	-0.18262	0.03	-0.18234	-0.12
2	-0.16528	-0.16482	-0.27	-0.16311	-1.3
3	-0.14885	-0.14664	-1.4	-0.14135	-5.0
4	-0.13329	-0.12669	-4.9	-0.11561	-13.2

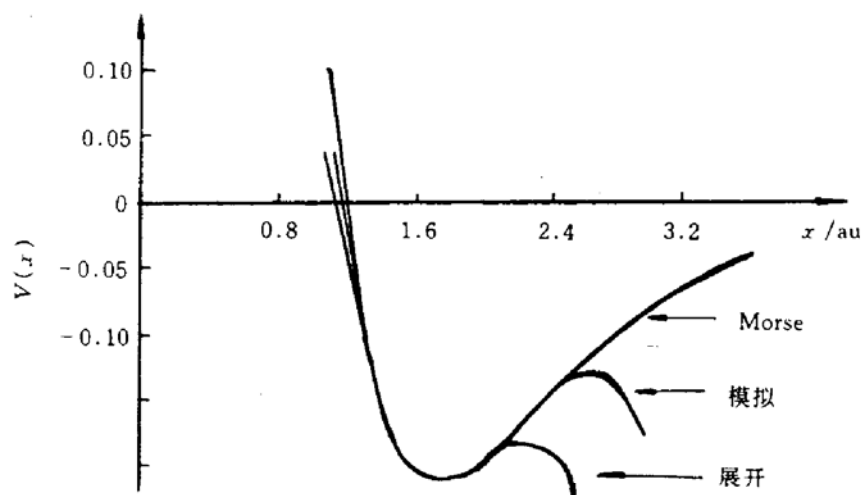


图 1

下面对(6)和(7)式进行变换. 由于 $a_2 > 0$, 故可定义 ω 为

$$a_2 \equiv \frac{1}{2} m \omega^2.$$

进行如下变换:

$$\begin{aligned}\hat{p} &= -i\sqrt{\frac{m\hbar\omega}{2}}(a - a^+), \\ \hat{x} &= \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}(a + a^+).\end{aligned}\quad (8)$$

这样有

$$\begin{aligned}\hat{H} &= [\hbar\omega - a'_2 d \frac{\hbar}{m\omega}]a^+ a - a'_2 d \frac{\hbar}{2m\omega}(a^2 + a^{+2}) \\ &+ (a_1 - a'_1 d)\sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}(a^+ + a) + c - dc' + \frac{1}{2}\hbar\omega \\ &+ 3\beta(a + a^+) + \beta(a^3 + 3a^+ a^2 + 3a^{+2}a + a^{+3}) - a'_2 d \frac{\hbar}{2m\omega},\end{aligned}\quad (9)$$

式中 $d \equiv E \cos(\omega_1 t)$, $\beta \equiv a_0 (\frac{\hbar}{2m\omega})^{\frac{3}{2}}$, $a_0 = a_3 - a'_3 d$. 系统满足的薛定谔方程为

$$i\hbar \frac{\partial \psi(t)}{\partial t} = \hat{H}(t) \psi(t). \quad (10)$$

或者, 系统的时间演化算子满足的方程为

$$i\hbar \frac{dU(t)}{dt} = \hat{H}(t) U(t), \quad (11)$$

$$U(t)|_{t=0} = 1. \quad (12)$$

2.2 时间演化算子的求解

先将 $H(t)$ 进行改写:

$$\hat{H}(t) = \hat{H}_1(t) + \hat{H}_2(t)$$

$$\equiv \sum_{i=1}^6 \alpha_i A_i + \beta(a^3 + 3a^+ a^2 + 3a^{+2} a + a^{+3}), \quad (13)$$

这里 α_i 为

$$\begin{aligned} \alpha_1 &= \hbar\omega - a'_2 d \frac{\hbar}{m\omega}, \\ \alpha_2 &= -a'_2 d \frac{\hbar}{2m\omega}, \\ \alpha_3 &= (a_1 - a'_1 d) \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}, \\ \alpha_4 &= \alpha_3, \quad \alpha_5 = \alpha_2, \\ \alpha_6 &= c - dc' + \frac{1}{2} \hbar\omega + \frac{\hbar}{2m\omega} (-a'_2 d). \end{aligned} \quad (14)$$

$A_i (i = 1, 2, \dots, 6)$ 为如下算符系列:

$$\Omega: a^+ a, a^{+2}, a^+, a, a^2, I. \quad (15)$$

将 $U(t)$ 改写为

$$U(t) = U_1(t) U_2(t), \quad (16)$$

将(16)与(13)式代入(11)式,并定义 U_1 满足的方程为

$$i\hbar \frac{dU_1}{dt} = \hat{H}_1(t) U_1, \quad (17)$$

得

$$i\hbar \frac{dU_2}{dt} = [U_1^{-1} \hat{H}_2(t) U_1] U_2. \quad (18)$$

考察方程(17): $\hat{H}_1(t)$ 为算符系列 Ω 中六个算符的线性组合,注意到 Ω 中任两个算符相互对易运算的结果仍是 Ω 中一个算符,即 Ω 形成一个李代数^[10]. 这样, U_1 可表示为^[11]

$$U_1 = \prod_{i=1}^N \exp(z_i A_i), \quad (19)$$

式中 N 为 Ω 中算符的个数,称李代数的维数. z_i 为复的与时间有关的未知量,将它代入(17)式,可推得 z_i 满足的方程为

$$\begin{aligned} i\hbar \dot{z}_5 &= e^{2z_1} \alpha_5, \\ i\hbar \dot{z}_1 &= \alpha_1 + 4z_2 \alpha_5 e^{2z_1}, \\ i\hbar \dot{z}_2 &= e^{-2z_1} \alpha_2 - 4z_2^2 e^{2z_1} \alpha_5, \\ i\hbar \dot{z}_3 &= e^{-z_1} \alpha_3 + 2z_2 \alpha_4 e^{z_1}, \\ i\hbar \dot{z}_4 &= e^{z_1} \alpha_4 + 2z_3 \alpha_5 e^{2z_1}, \\ i\hbar \dot{z}_6 &= \alpha_6 + z_3 e^{z_1} \alpha_4 + z_3^2 e^{2z_1} \alpha_5 + 2z_2 e^{2z_1} \alpha_5, \end{aligned} \quad (20)$$

初始条件为

$$z_i |_{t=0} = 0. \quad (21)$$

这是耦合的非线性方程组,可用数值解法求出其解. 这样便可得到 $U_1(t)$ 的解.

再看方程(18). 计算 $U_1^{-1} \hat{H}_2(t) U_1$, 将结果记为

$$U_1^{-1} \hat{H}_2(t) U_1 = \hat{H}_3 + \hat{H}_4, \quad (22)$$

式中 $\hat{H}_3$ 为上述李代数元素的线性叠加:

$$\hat{H}_3 = \sum_{i=1}^6 \alpha'_i A_i, \quad (23)$$

式中 α'_i 为

$$\begin{aligned} \alpha'_1 &= 3e^{z_1}(2z_3 - 8z_2z_3z_5 - 4z_2z_4) + 3e^{-z_1}(8z_2z_4z_5 \\ &\quad - 4z_3z_5 - 2z_4) + e^{-3z_1}12z_4z_5 + 12z_2z_3e^{3z_1}, \\ \alpha'_2 &= 3e^{z_1}(4z_2z_3 - 4z_2^2z_4) + 3e^{-z_1}(z_3 - 4z_2z_4) - 3e^{-3z_1}z_4 + 12z_2^2z_3e^{-3z_1}, \\ \alpha'_3 &= 3e^{z_1}(z_3^2 + 2z_2 - 16z_2^2z_5 - 4z_2z_3z_4) + 3e^{-z_1}(2z_2z_4^2 - 12z_2z_5 - 2z_3z_4) \\ &\quad + e^{-3z_1}(3z_4^2 - 6z_5) + e^{3z_1}(12z_2^2 + 6z_2z_3), \\ \alpha'_4 &= -3e^{z_1}(12z_2z_5 + 2z_3^2z_5 + 2z_3z_4) + 3e^{-z_1}(16z_2z_5^2 \\ &\quad + 4z_3z_4z_5 + z_4^2 - 2z_5) - e^{-3z_1}(6z_4^2z_5 - 12z_5^2) + e^{3z_1}(6z_2 + 3z_3^2), \\ \alpha'_5 &= -3e^{z_1}(4z_3z_5 + z_4) + 3e^{-z_1}(4z_3z_5^2 + 4z_4z_5) - e^{-3z_1}12z_4z_5^2 + 3z_3e^{3z_1}, \\ \alpha'_6 &= -3e^{z_1}(8z_2z_3z_5 + z_3^2z_4 + 2z_2z_4) + 3e^{-z_1}[z_3(z_4^2 - 2z_5) \\ &\quad + 8z_2z_4z_5] + e^{-3z_1}(6z_4z_5 - z_4^3) + e^{3z_1}(6z_2z_3 + z_3^3). \end{aligned} \quad (24)$$

相应地, 将 U_2 改写为

$$U_2 = U'_2 U_3, \quad (25)$$

将(22)与(25)式代入(18)式, 可有

$$i\hbar \frac{dU'_2}{dt} = \hat{H}_3 U'_2, \quad (26)$$

$$i\hbar \frac{dU_3}{dt} = [U_2^{-1} \hat{H}_4 U_2] U_3. \quad (27)$$

与上面相同, 由于 $\hat{H}_3$ 由同一个李代数的元素组成, 故 U'_2 的解为

$$U'_2 = \prod_{i=1}^6 \exp(z'_i A_i), \quad (28)$$

z'_i 所满足的方程及边界条件与 z_i 完全相同, 当然各系数 α_i 要变成 α'_i .

方程(27)与(18)类似, 可用同样的方法解下去, 直至所需的精确度. 在本文所研究的问题中, β 值较小, 且在(13)式中将 $H(t)$ 分为 $\hat{H}_1$ 和 $\hat{H}_2$ 两部分时, $\hat{H}_1$ 中已包含了含 β 的项, 即已考虑了非谐性(β 正比于 x^3 的系数 a_3 , 故代表非谐性), 且所考虑项的系数为 3β , 而 $\hat{H}_2$ 中含 β 项的系数为 β . 在(22)式中将 $U_1^{-1} \hat{H}_2 U_1$ 分为两部分时, 未合并同类项之前共计 21 项, 而 $\hat{H}_3$ 中包含了其中 15 项. 这样, 在用三次多项式模拟势函数的前提下, 仅计算到 U_1 和 U'_2 时, 非谐性已考虑得相当多了. 故为了简便, 本文仅计算到 U'_2 , 其余略去, 即有

$$U(t) = U_1(t) U'_2(t) \cdots \quad (29)$$

2.3 态态跃迁几率的计算

分子各能量本征态为 Morse 态. 假设 $t = 0$ 时分子处于基态, 计算在激光作用下向各较低激发态的跃迁几率. 分子初态为某一激发态时, 方法完全相同.

记分子各本征态为 $|\psi(i)\rangle$, 算符 a^+a 的本征态集记为 $\{|i\rangle\}$, 用该集将初态 $|\psi(0)\rangle$ 展开:

$$|\psi(0)\rangle = \sum_{i=0}^{\infty} c_i |i\rangle, \quad (30)$$

可求出时间演化算子对波函数的作用为

$$\begin{aligned} U(t) |\psi(0)\rangle &= \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{m!} \sqrt{(i-2j-k+l+1)\cdots(i-2j-k+l+m)} z_2^m \\ &\times \sum_{l=0}^{\infty} \frac{1}{l!} \sqrt{(i-2j-k+1)\cdots(i-2j-k+l)} z_3^l \\ &\times \sum_{k=0}^{i-2j} \frac{1}{k!} \sqrt{(i-2j)(i-2j-1)\cdots(i-2j-k+1)} z_4^k \\ &\times \sum_{j=0}^{i/2} \frac{1}{j!} \sqrt{i(i-1)\cdots(i-2j+1)} z_5^j \\ &\times c_i e^{z_1(i-2j-k+l+2m)} |i-2j-k+l+2m\rangle \\ &\equiv \sum_n a_n |n\rangle, \end{aligned} \quad (31)$$

于是可得到第 m 个激发态 $|\psi(m)\rangle$ 的跃迁几率为

$$\begin{aligned} p_{0 \rightarrow m} &= |\langle \psi(m) | U(t) | \psi(0) \rangle|^2 \\ &= \left| \langle \psi(m) | \sum_n a_n |n\rangle \right|^2 \\ &= \left| \sum_j a'_j \sum_n a_n \langle j | n \rangle \right|^2 \\ &= \left| \sum_n a_n a'_n \right|^2, \end{aligned} \quad (32)$$

这里

$$|\psi(m)\rangle = \sum_j a'_j |j\rangle. \quad (33)$$

3 计算结果与分析

用上述方法对 HF 分子进行了具体计算, 结果示于图 2 至图 5.

图 2 为只加一个激光场时到第 1, 2, 3 个激发态的跃迁几率随激光频率的变化. $E = 0.01 \text{ au}$, $\omega_0 = 0.018355 \text{ au}$, “+4”等表示频率为 $(\omega_0 + 2.278 \times 10^{-5} \times 4) \text{ au}$. 跃迁几率是由 $t = (0-3) \times 10^4 \text{ au}$ 间隔中每隔 $\Delta t = 100 \text{ au}$ 取计算点平均而得. 曲线上的峰即所谓的共振

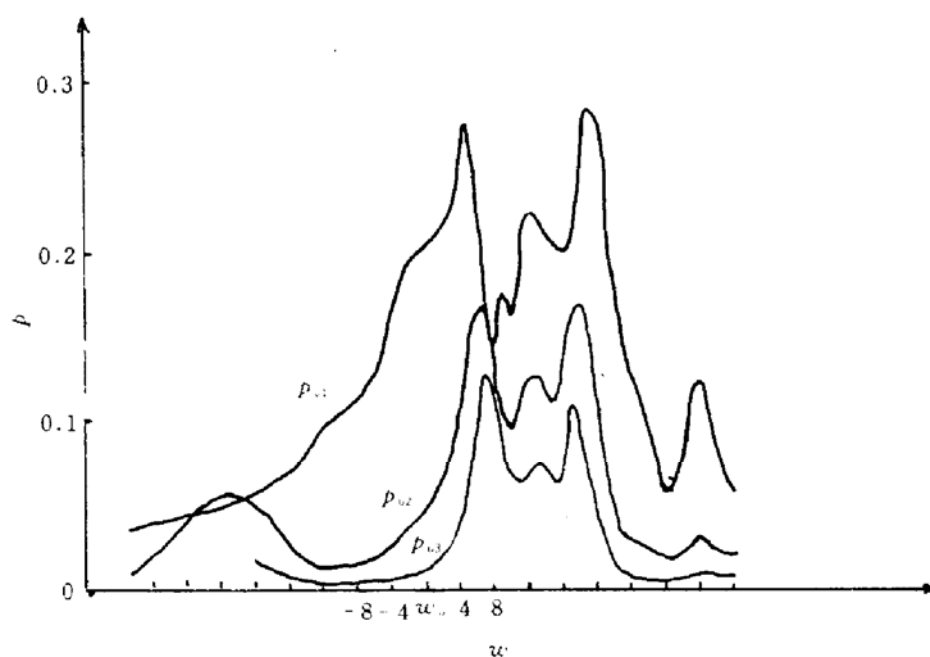


图 2

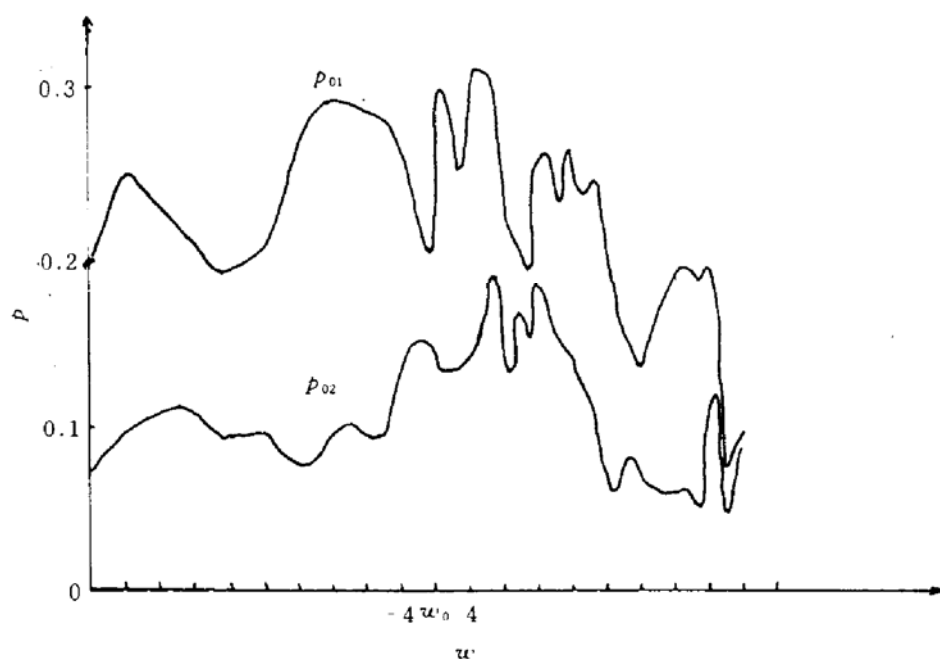


图 3

跃迁峰,但仔细的数值结果的研究发现,基态与三个激发态的能量差并不恰好等于所吸收的光子的能量的倍数,而是稍小些.如对双光子跃迁曲线,基态与第二激发态能量差为0.03615au,而该曲线的两个高共振峰对应光子能量的2倍(双光子跃迁),为0.0370286和0.0375298au.这种效应称动力学 Stark 位移^[12].而且计算显示,从单光子跃迁到双、三光子跃迁,这种效应越来越显著.这与文献[13]结论也一致.

图3为加两个激光场时的计算结果. $E_1 = E_2 = 0.01\text{au}$. ω_2 取常数: $\omega_2 = 0.018355\text{au}$.与图2相比,发现共振跃迁峰明显增多,跃迁几率也变大.最近的非线性动力学研究的结果显示出双激光效应的出现是由于从准周期运动到随机型运动的跃迁所致^[14].

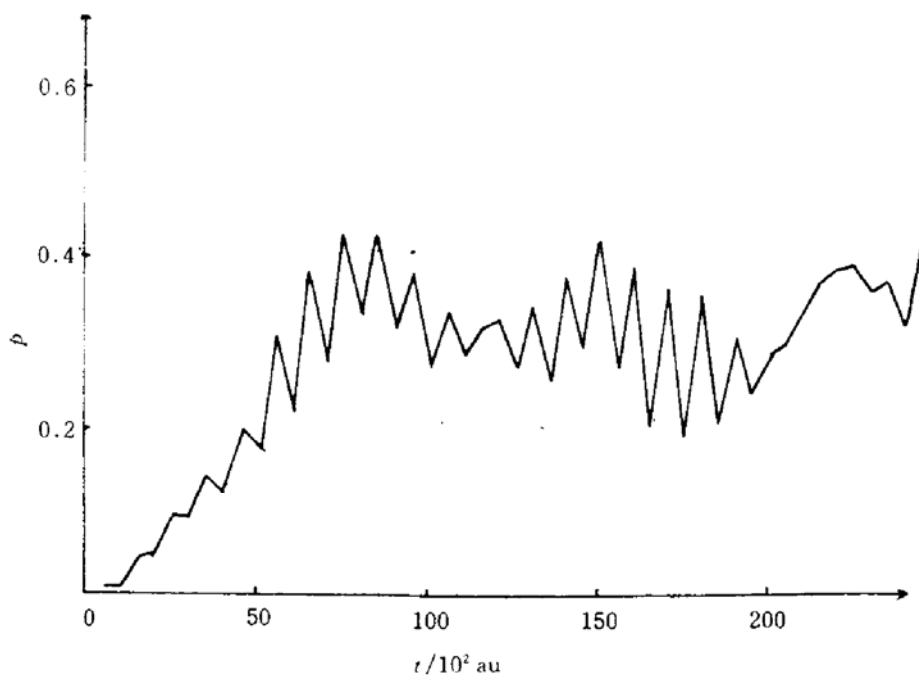


图 4

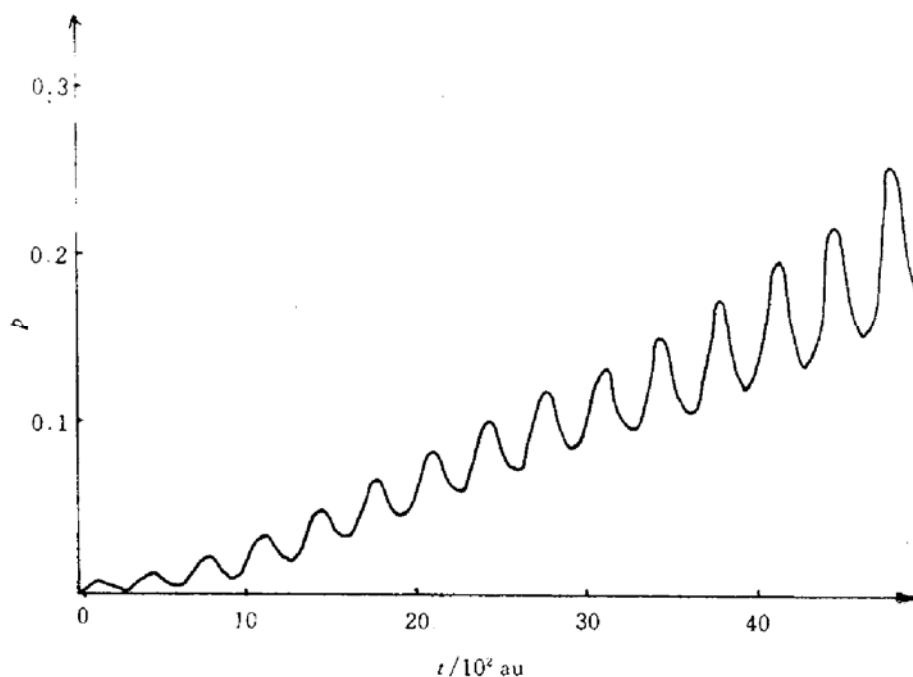


图 5

图 4 为只加一个激光场时 p_{01} 与时间的关系曲线, 振荡无规则, 看不出周期性. 为此, 我们将时间轴放大, 得图 5, 从而看出 p_{01} 随 t 的周期性变化的周期约为 300au.

4 方法评述

本方法思路清晰, 考虑非谐性也较多, 但它只适用于计算到较低激发态的跃迁. 因为拟合多项式中可调参数的数目较少(四个)决定了只能期望对平衡位置附近的曲线给出较好拟合. 另外, 对高维情形, 对有静电场及多个激光场同时存在的情形, 对所考察对象周围

有环境存在的情形(如研究某复杂大分子中特定键的激发),都只不过使李代数元素前的系数有所改变或改变代数维数,故该方法适用性较强.

- [1] D. G. Imre, J. L. Kinsey, R. W. Field and D. H. Katayama, *J. Phys. Chem.*, **86**(1982), 2564; *ibid.*, **86**(1987), 2051; *ibid.*, **87**(1987), 303.
- [2] J. H. Shirley, *Phys. Rev.*, **A16**(1977), 247.
- [3] C. A. Coulter, *Phys. Rev.*, **A10**(1974), 1946; J. Chang, S. - L. Ding and R. E. Wyatt, *J. Chem. Phys.* **87**(1985), 3244; 丁世良、潘陆宁、邓从豪, 中国科学(B辑), (4)(1990), 344.
- [4] D. F. Liao, G. C. Bjorklund, *Phys. Rev.*, **A15**(1977), 2009; D. L. Andress and T. Thirunamadrán, *J. Chem. Phys.*, **70**(1979), 1027.
- [5] L. Claude and R. E. Wyatt, *J. Chem. Phys.*, **78**(1983), 2334; A. Nauts and R. E. Wyatt, *Phys. Rev.*, **A30**(1984), 872; J. H. Shirley, *Phys. Rev.*, **138**(1965), 979.
- [6] R. Loudon, *The Quantum Theory of Light* (Clarendon Press, Oxford, 1973).
- [7] J. R. Stine and D. W. Noid, *Opt. Commun.*, **31**(1979), 161.
- [8] A. Guldberg and G. D. Billing, *Chem. Phys. Lett.*, **191**(1992), 455.
- [9] I. P. Hamilton and J. C. Light, *J. Chem. Phys.*, **84**(1986), 306.
- [10] W. Miller, *Symmetry Groups and Their Applications* (Academic Press, 1977).
- [11] J. Wei and E. Norman, *J. Math. Phys.*, **4**(1963), 575.
- [12] S. Leasure, R. E. Wyatt, *Opt. Eng.*, **19**(1980), 46.
- [13] S. - I. Chu and J. V. Tietz, *J. Chem. Phys.*, **77**(1982), 2968.
- [14] B. V. Chirikov, E. Keil and A. Sessler, *J. Stat. Phys.*, **3**(1971), 307.

LIE ALGEBRAIC APPROACH TO THE MULTIPHOTON EXCITATION OF VIBRATIONAL STATES OF DIATOMIC MOLECULES IN INTENSE LASER FIELDS

YUAN FENG DING SHI-LIANG

(Laboratory for Theoretical Chemistry, Shandong University, Jinan 250100)

(Received 14 September 1994)

ABSTRACT

The multiphoton vibration excitation of diatomic molecules in intense laser fields are studied by using the simulated potential-Lie Algebra. It is calculated that the transition probabilities of the molecule change with the external field frequencies and time. The effect of two laser fields on the probabilities is discussed.

PACC: 3380; 0210