

激光场强度对 NO 电子态粒子数布居影响的理论研究^{*}

马 宁 王美山[†] 杨传路 熊德林 李小虎 马晓光

(鲁东大学物理与电子工程学院, 烟台 264025)

(2009 年 4 月 7 日收到, 2009 年 4 月 19 日收到修改稿)

用含时波包方法研究了激光场强度对 NO 各电子态上粒子数布居的影响. 在计算中, 采用了四态模型. 利用分裂算符傅里叶变换方法求解 Schrödinger 方程, 得到各个电子态的波函数, 从而求得各个电子态上粒子数的布居. 计算结果表明, 不同强度的抽运光对各个电子态上粒子数布居会产生不同的影响. 通过改变激光强度可以实现对电离产率的控制, 这种思想对实现原子分子过程的激光操控具有重要意义.

关键词: 含时波包方法, 强激光场, 光与物质相互作用, 布居

PACC: 3390, 3380, 3380E

1. 引言

近年来, 光与物质相互作用得到了许多理论和实验研究工作者的广泛关注^[1-4]. 在强场中人们观察到了很多有趣的现象, 比如, AC-Stark 能移, 超阈值电离, 拉比振荡等现象^[5-10]. 在强激光场作用下, 微扰理论的基本假设不再成立, 强场效应需要用含时波包方法来处理. 通过分析波包在势能面上的运动, 可以得到强场效应的很多有用信息^[11]. 近年来, 人们研究了 NaI, Br₂, NO 等双原子分子在飞秒激光场中的时间分辨光电子能谱以及电离解离动力学过程^[5, 12-17]. 利用含时波包方法, 人们从理论上模拟了时间分辨光电子能谱^[12-14], 得到的结果与实验符合较好. Miao 等人^[12]理论模拟了 NaI 的时间分辨光电子能谱, Hu 等人^[13]理论模拟了 Br₂ 的时间分辨光电子能谱以及激光强度对粒子数布居的影响. 2003 年, Meng 等人^[14]研究了 NO 的飞秒时间分辨光电子能谱. 2005 年, Meng 等人^[11]利用含时波包方法采用二态模型, 研究了激光脉冲强度及宽度对 NO 电子基态和第一电子激发态粒子数布居的影响. 为了考虑激光强度对 NO 更高电子激发态粒子数布居的影

响, 得到 NO 更详细的动力学信息, 本文采用四态模型, 计算了抽运光强度对 NO 各个电子态粒子数布居的影响.

2. 理论简介

2.1. 四态模型

计算中采用四态模型. 这四个态是 NO 的电子基态 $X^2\Pi_{1/2}$, 二个电子激发态 $A^2\Sigma^+$, $C^2\Pi$ 以及 NO⁺ 离子基态 $X^1\Sigma^+$. 为简便起见, 这四个态依次记为 X, A, C 和 I . NO 分子相关的势能曲线, 如图 1 所示. 在图 1 中, 第一束激光脉冲(抽运脉冲)将分子从基态激发到激发态, 从而在激发态上制备一个波包, 经过一段延迟时间后, 利用第二束激光脉冲(探测脉冲)探测分子激发态波包的动力学行为. 在 Born-Oppenheimer 近似下并且忽略光电子与离子实的相互作用, 分子振动的 Hamiltonian 可以写为

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}, \quad (1)$$

其中, $\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2}$ 是动能算符, $\hat{V}$ 是势能算符. 势能矩阵可以写为

^{*} 国家自然科学基金(批准号: 10674114)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: mswang1971@163.com

$$\hat{V}(R,t)=\begin{bmatrix} V_X & W_{XA} & W_{XC} & 0 & \cdots & 0 \\ W_{AX} & V_A & 0 & W_{AI} & \cdots & W_{AI} \\ W_{CX} & 0 & V_C & W_{CI} & \cdots & W_{CI} \\ 0 & W_{IA} & W_{IC} & V_I + E_{I,1} & \cdots & 0 \\ & & & & \ddots & \\ 0 & W_{IA} & W_{IC} & 0 & \cdots & V_I + E_{I,n} \end{bmatrix}, \tag{2}$$

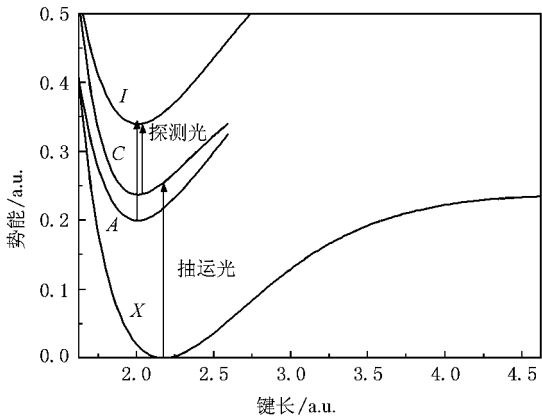


图1 四态模型(X,A,C,I 分别表示电子态 $X^2\Pi_{1/2},A^2\Sigma^+,C^2\Pi,X^1\Sigma^+$)

其中 V_X,V_A,V_C 和 V_I 分别表示各个电子态的势能函数, $E_{I,i}(i=1\dots n)$ 表示一系列离散光电子的动能. 在本文中, 取 $n=34$ 可以得到收敛的计算结果. 其他非零非对角矩阵元素由下式决定:

$$W_{ij}=\mu_{ij}E(t)\;(i,j=X,A,C,I), \tag{3}$$

W_{ij} 表示各个电子态之间的耦合作用, 其中 μ_{ij} 表示两个电子态之间的跃迁偶极矩, $E(t)$ 为激光脉冲. 通常, 在偶极近似下, 偶极矩跃迁矩阵元可以拟合从头算的结果而得到^[18]. 由于束缚态与连续态之间的

耦合比束缚态与束缚态之间的耦合弱很多, 所以激发态与离子态之间的跃迁偶极矩可取为相应基态与激发态之间跃迁偶极矩的十分之一^[19,20]. 激光脉冲取为

$$E(t)=[E_1f_1(t)\cos[\omega_1(t-t_0)]+E_2f_2(t)\cos[\omega_2(t-t_0-\Delta t)]]\hat{e} \tag{4}$$

其中 E_1 和 E_2 分别为抽运脉冲和探测脉冲电场强度的大小, ω_1 和 ω_2 分别为抽运脉冲和探测脉冲的角频率, t_0 为抽运脉冲的中心时间, Δt 为抽运脉冲和探测脉冲之间的延迟时间, $\hat{e}$ 为激光脉冲的偏振方向, 它平行于分子的核间轴, $f_1(t)$ 和 $f_2(t)$ 分别为抽运脉冲和探测脉冲的包络函数, 其形式如下:

$$f_1(t)=\exp(-(4\ln 2.0)(t-t_0)^2/\tau_1^2),$$

$$f_2(t)=\exp(-(4\ln 2.0)(t-t_0-\Delta t)^2/\tau_2^2) \tag{5}$$

其中 τ_1 和 τ_2 分别为抽运脉冲和探测脉冲的半高宽.

2.2. 求解 Schrödinger 方程

通过求解含时 Schrödinger 方程可以得到体系的波函数, 从而可以求得各个电子态上粒子数的布居. 在 Born-Oppenheimer 近似下, 体系的含时 Schrödinger 方程可以写为

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\begin{bmatrix}\Psi_X\\\Psi_A\\\Psi_C\\\Psi_{I,1}\\\vdots\\\Psi_{I,n}\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}H_X&H_{XA}&H_{XC}&0&\cdots&0\\H_{AX}&H_A&0&H_{AI}&\cdots&H_{AI}\\H_{CX}&0&H_C&H_{CI}&\cdots&H_{CI}\\0&H_{IA}&H_{IC}&H_I+E_{I,1}&\cdots&0\\&&&&\ddots&\\0&H_{IA}&H_{IC}&0&\cdots&H_I+E_{I,n}\end{bmatrix}\begin{bmatrix}\Psi_X\\\Psi_A\\\Psi_C\\\Psi_{I,1}\\\vdots\\\Psi_{I,n}\end{bmatrix}, \tag{6}$$

其中 $\Psi_i(i=X,A,C)$ 和 $\Psi_{I,n}(n=1\dots 34)$ 分别为连续态和离散态的波函数. Hamilton 矩阵的对角元素可以写为

$$H_i=-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\partial^2}{\partial R^2}I+V_i(R,t) \tag{7}$$

$(i=X,A,C,I),$

其中 μ 为约化质量, R 为核间距, I 为单位矩阵. 非对角元素可以写为

$$H_{ij} = H_{ji} = W_{ij} = \mu_{ij} E(t) \quad (i, j = X, A, C, I). \quad (8)$$

(6) 式可以通过分裂算符傅里叶变换方法求解^[21-24]. 波包随时间的演化可以表示为

$$\begin{aligned} & \Psi(R, t + \Delta t) \\ &= U_T^{1/2}(R, t) U_V U_T^{1/2}(R, t) \Psi(R, t), \end{aligned} \quad (9)$$

其中 U_T 和 U_V 分别表示动能演化算符和势能演化算符. 动能演化算符可以表示为

$$U_T = \exp\left[-\frac{i\Delta t}{\hbar} T_R\right] = F^{-1} \exp\left[-\frac{i\hbar k^2 \Delta t}{2\mu}\right] F, \quad (10)$$

其中 F 表示傅里叶变换, 即

$$F[f] = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} dR' e^{ikR'} f(R'). \quad (11)$$

势能演化算符可以表示为

$$\begin{aligned} U_V &= \exp\left[-\frac{i}{\hbar} V \Delta t\right] = M \exp\left[-\frac{i}{\hbar} M^T V M \Delta t\right] M^T \\ &= M \begin{bmatrix} \exp(-i\lambda_1 \Delta t / \hbar) & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \exp(-i\lambda_2 \Delta t / \hbar) & \dots & 0 \\ & & \ddots & \\ 0 & 0 & \dots & \exp(-i\lambda_n \Delta t / \hbar) \end{bmatrix} M^T, \end{aligned} \quad (12)$$

其中, 矩阵 M 使方程(2)中势能矩阵 V 对角化, M^T 为 M 的转置矩阵, $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n$ 是 V 的本征值. 根据(9)式, 波包传播 n 步后, 波函数可以表示为

$$\Psi(R, t + n\Delta t) = \left[\prod_{k=0}^{n-1} U_T^{1/2}(R, t + k\Delta t) U_V U_T^{1/2}(R, t + k\Delta t) \right] \Psi(R, t). \quad (13)$$

利用(13), 各个电子态上粒子数的布居可以表示为

$$\begin{aligned} P_i(t) &= \int dR |\Psi_i(R, t)|^2, \\ i &= X, A, C, I + 1, \dots, I + n. \end{aligned} \quad (14)$$

3. 计算结果与讨论

激光脉冲参量(激光强度, 激光脉冲宽度, 延迟时间, 中心频率等)的变化对激光与置于激光场中的分子的相互作用产生重要影响^[25-26]. 本文主要研究抽运光强度对 NO 各个电子态上粒子数布居的影响. 在研究过程中, 抽运光强度是可控参量, 其他参量保持不变. 延迟时间取为 0 fs, 探测光强度取为 3.0×10^{10} W/cm², 抽运光强度的变化范围为 $1.0 \times 10^{10} \sim 10.0 \times 10^{15}$ W/cm². 在探测光及延迟时间不变的情况下, 随着抽运光强度的变化, 各个电子态上粒子数布居将随之发生变化, 变化情况见图 2. 从图 2 中可以看出, 当激光脉冲出现时, 各个电子态上粒子数布居发生拉比振荡^[7]. 在图 2(a)中, 各个电子态上粒子数布居随抽运光强度没有发生明显变化, 这是由于此时抽运光比较弱, 只有很少数目的电子从基态激发到激发态. 当抽运光强度增加到 $7.0 \times$

10^{11} W/cm² 时, 如图 2(b), NO 电子基态的粒子数布居减少, 而电子激发态的粒子数布居增加, 但各个电子态上粒子数布居随抽运光强度的变化还是不很明显. 图 2(c)~(f)中, 各个电子态上粒子数布居随抽运光强度有很明显的变化. 图 2(d)中, A 态上粒子数布居较少, 而图 2(e)和图 2(f)中, A 态上粒子数布居则相对较多. 与图 2(c)~(e)相比较, 图 2(f)中在各个拉比振荡上方覆有高频振荡, Meng 等人^[27-28]把这一振荡归因为非旋转波分量. 由于抽运光强度的数量级为 10^{10} 和 10^{11} 时, 拉比振荡现象不明显, 因此我们主要研究抽运光强度的数量级在 $10^{12} \sim 10^{15}$ 范围内, 抽运光强度对各个电子态上粒子数布居的影响. 抽运光强度的数量级为 10^{12} 时的计算结果, 如图 3 所示. 从图 3 可以看出, 随着抽运光强度的增加, NO 电子基态 X 上的粒子数布居逐渐减少, 而激发态 C 上的粒子数布居则逐渐增加. 这是由于抽运光强度的数量级为 10^{12} 时, 电子跃迁主要是 X 到 C 的跃迁, 而 X 到 A 的跃迁概率则相对较小^[5]. 抽运光强度的数量级为 10^{13} 的计算结果见图 4. 从图 4 中可以看出, 随着抽运光强度的增加, A 态上的粒子数布居逐渐增加, X 态和 C 态粒子数布居呈现明显的拉比振荡, 并且随着抽运光强度的增加, 拉比振的频

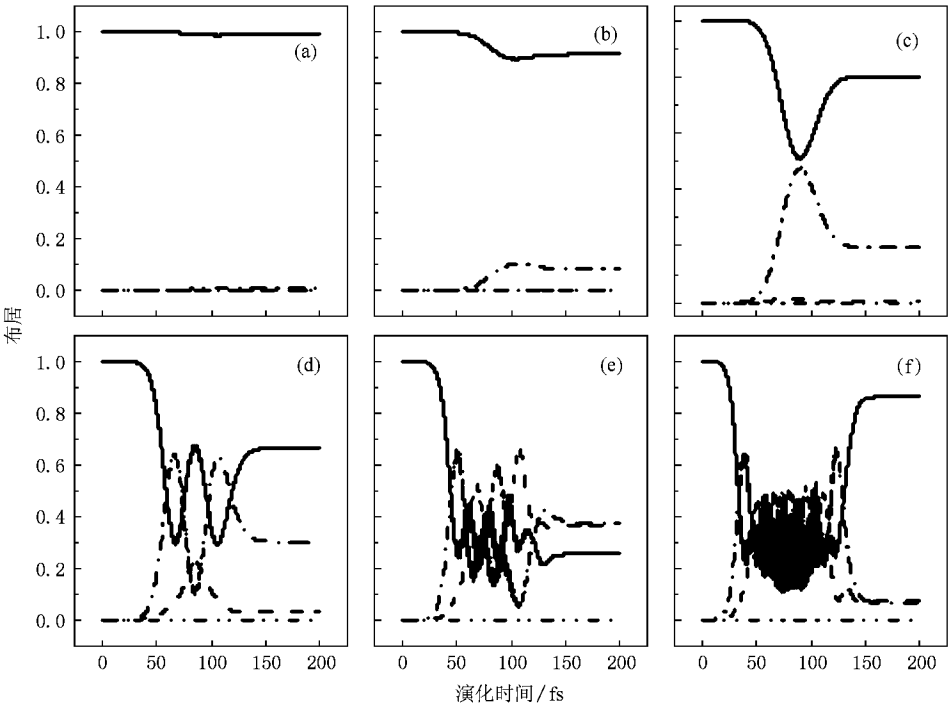


图2 不同抽运光强度下各电子态上粒子数布居随演化时间的变化(实线表示X态,虚线表示A态,点虚线表示C态,点点虚线表示I态)(a) 7.0×10^{10} W/cm² (b) 7.0×10^{11} W/cm² (c) 7.0×10^{12} W/cm² (d) 7.0×10^{13} W/cm² (e) 7.0×10^{14} W/cm² (f) 7.0×10^{15} W/cm²

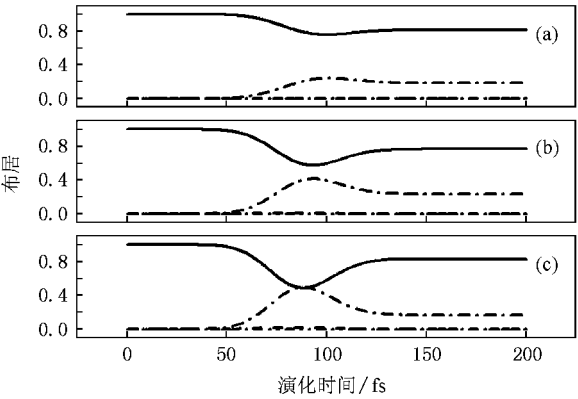


图3 不同抽运光强度下各电子态上粒子数布居随演化时间的变化(实线表示X态,虚线表示A态,点虚线表示C态,点点虚线表示I态)(a) 2.0×10^{12} W/cm² (b) 5.0×10^{12} W/cm² (c) 8.0×10^{12} W/cm²

率逐渐增加^[27].抽运光强度的数量级为 10^{14} 的计算结果见图5.从图5可以看出,随着抽运光强度的增加,A态上粒子数布居呈现明显的拉比振荡,电子从基态X跃迁到A态和C态的概率几乎相等.另外,值得注意的是,拉比振荡的振幅随时间在变化,这是由激发态和基态联合的量子行为造成的^[27].当抽

运脉冲消失之后,虽然拉比振荡随之消失,但各个电子态上仍有不同的粒子数布居.这是由于抽运光强度不同将导致拉比振荡的频率不同,从而导致脉冲消失之后各个电子态上粒子数布居的不同^[11].抽运光强度为 8.0×10^{15} W/cm² 的计算结果,如图6所示.从图6可以看出,在各个拉比振荡的上方覆有高频振荡.为了更清楚地观察这种高频振荡,我们把图6中四个电子态粒子数布居分别用图表示,见图7(a)~(d).从图7可以看出,X态和C态拉比振荡的上方覆有强烈的高频振荡,而A态拉比振荡上方的高频振荡则较弱.拉比振荡上方覆有高频振荡这一现象在抽运光强度的数量级为 10^{15} 的情况下是一种普遍现象^[27-28].上面的计算结果表明,激光强度与粒子数布居有密切地联系,因此,为了得到感兴趣的两个态上的最大跃迁概率,可以选择合适的脉冲形状,通过改变激光的强度来实现.这种思想已经运用于多光子电离过程中用来增强电离产率^[29].

最后,值得指出的是,在图2—图7中离子态I上的粒子数布居几乎为零,这是由于当探测光强度为 3.0×10^{10} W/cm² 时,不足以把电子从激发态激发至离子态.

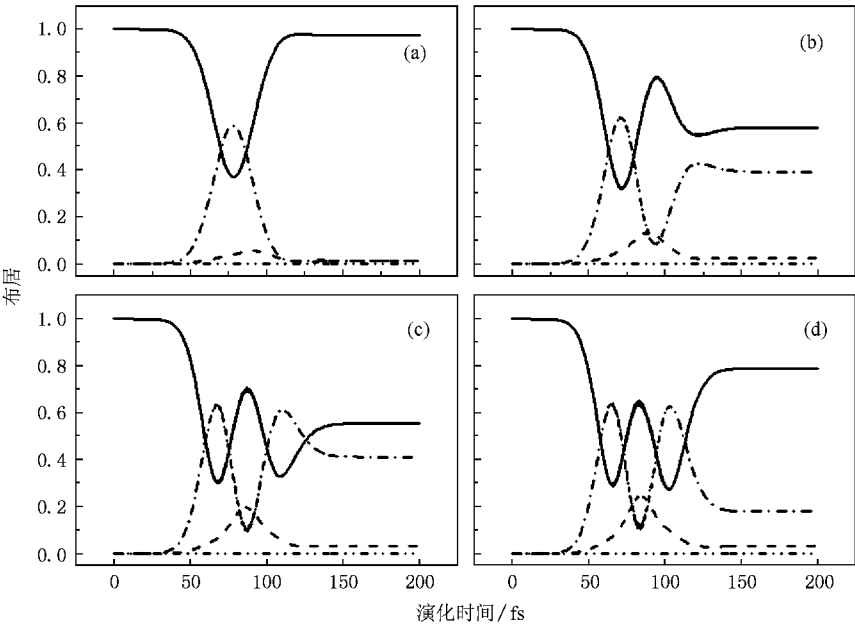


图 4 不同抽运光强度下各电子态上粒子数布居随演化时间的变化(实线表示 X 态, 虚线表示 A 态, 点虚线表示 C 态, 点点虚线表示 I 态) (a) $2.0 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ (b) $4.0 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ (c) $6.0 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ (d) $8.0 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$

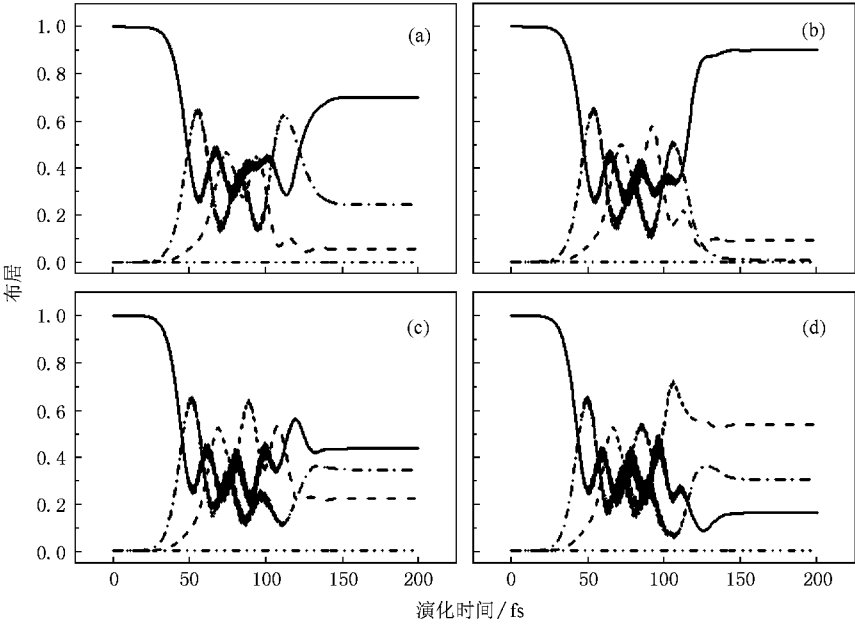


图 5 不同抽运光强度下各电子态上粒子数布居随演化时间的变化(实线表示 X 态, 虚线表示 A 态, 点虚线表示 C 态, 点点虚线表示 I 态) (a) $3.0 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ (b) $4.0 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ (c) $6.0 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ (d) $8.0 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$

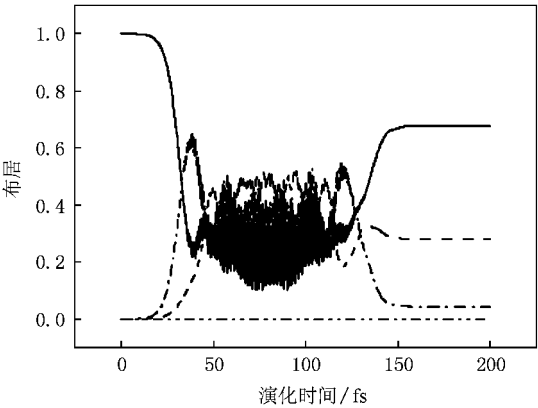


图 6 抽运光强度为 $8.0 \times 10^{15} \text{ W/cm}^2$ 时各电子态上粒子数布居随演化时间的变化(实线表示 X 态,虚线表示 A 态,点虚线表示 C 态,点点虚线表示 I 态)

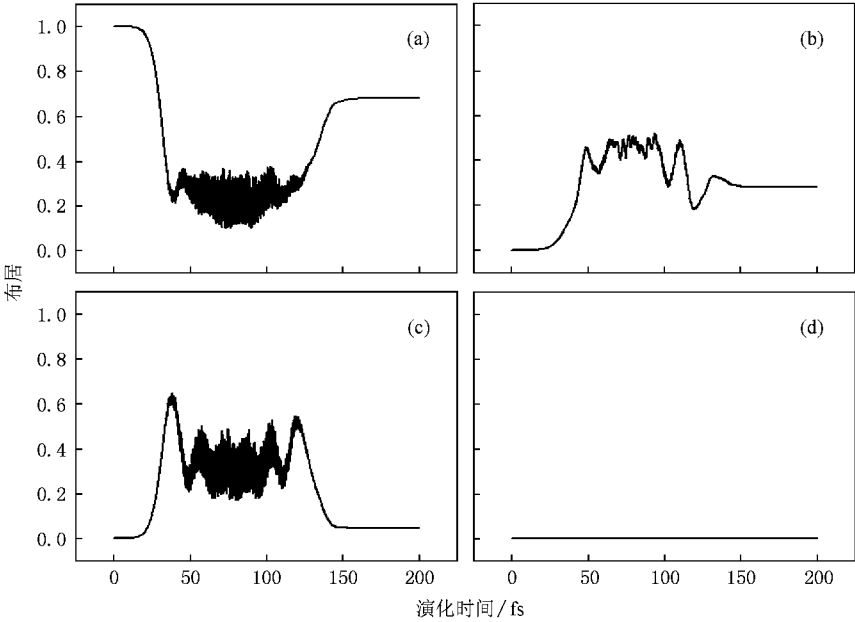


图 7 抽运光强度为 $8.0 \times 10^{15} \text{ W/cm}^2$ 时各电子态上粒子数布居随演化时间的变化 (a)X 态 (b) A 态 (c)C 态 (d)I 态

4. 结 论

本文利用含时波包方法,采用四态模型,研究了抽运光强度对 NO 各个电子态上粒子数布居的影响.结果表明,当激光强度适当时,各个电子态粒子数布居呈现明显的拉比振荡,当激光较强时,在各个

拉比振荡的上方覆有高频振荡.选择合适的脉冲形状,通过改变激光强度可以实现对电离产率的控制,这种思想对实现原子分子过程的激光操控具有重要意义.

本文主要是采用韩克利及其合作者所提供的计算程序完成的,在此表示衷心的感谢.

- [1] Wunderlich C ,Kobler E ,Figger H ,Hänsch T W 1997 *Phys. Rev. Lett.* **78** 2333
- [2] Walker B C ,Tóth C ,Fittinghoff D N , Guo T , Kim D E , Rose-Petruck C , Squier J A , Yamakawa K , Wilson K R , Barty C P J 1999 *Opt. Exp.* **5** 196
- [3] Garraway B M ,Suominen K A 1998 *Phys. Rev. Lett.* **80** 932
- [4] Pukhov A 2003 *Rep. Prog. Phys.* **66** 47
- [5] Ludowise P ,Blackwell M ,Chen Y 1996 *Chem. Phys. Lett.* **258** 530
- [6] Schwendner P ,Seyl F ,Schinke R 1997 *Chem. Phys.* **217** 233
- [7] Knight P L ,Milonni P W 1980 *Phys. Rep.* **66** 21
- [8] Eberly J H ,Narozhny N B ,SanchezMondragon J J 1980 *Phys. Rev. Lett.* **44** 1323
- [9] Jia F ,Xie S Y ,Yang Y P 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 5835 (in Chinese) [贾 飞、谢双媛、羊亚平 2006 物理学报 **55** 5835]
- [10] Xu J P ,Yang Y P 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 2139 (in Chinese) [许 静平、羊亚平 2004 物理学报 **53** 2139]
- [11] Meng Q T ,Liu X G ,Zhang Q G ,Han K L 2005 *Chem. Phys.* **316** 93
- [12] Miao X Y ,Wang L ,Song H S 2007 *Phys. Rev. A* **75** 042512
- [13] Hu J ,Meng Q T ,Han K L 2007 *Chem. Phys. Lett.* **442** 17
- [14] Meng Q T ,Yang G H ,Sun H L ,Han K L ,Lou N Q 2003 *Phys. Rev. A* **67** 063202
- [15] Jouvét C ,Martrenchard S ,Solgadi D ,Dedonder-Lardeux C 1997 *J. Phys. Chem. A* **101** 2555
- [16] Nugent-Glandorf L ,Scheer M ,Samuels D A ,Bierbaum V M ,Leone S R 2002 *J. Chem. Phys.* **117** 6108
- [17] Nugent-Glandorf L ,Scheer M ,Samuels D A ,Mulhisen M ,Grant E R ,Yang X ,Bierbaum V M ,Leone S R 2001 *Phys. Rev. Lett.* **87** 193002
- [18] de Vivie R ,Peyerimhoff S D 1988 *J. Chem. Phys.* **89** 3028
- [19] Baumert T ,Engel V ,Meier C ,Gerber G 1992 *Chem. Phys. Lett.* **200** 488
- [20] Meier Ch ,Engel V 1993 *Chem. Phys. Lett.* **212** 691
- [21] Feit M D ,Fleck Jr J A ,Sreiger A 1982 *J. Comput. Phys.* **47** 412
- [22] Chu T S ,Zhang Y ,Han K L 2006 *Int. Rev. Phys. Chem.* **25** 201
- [23] Xie T X ,Zhang Y ,Zhao M Y ,Han K L 2003 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5** 2034
- [24] Hu J ,Han K L ,He G Z 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 123001
- [25] Zhang H ,Han K L ,He G Z ,Lou N Q 1998 *Chem. Phys. Lett.* **289** 494
- [26] Machholm M ,Weiner A S 1996 *J. Chem. Phys.* **105** 971
- [27] Meng Q T ,Yang G H ,Han K L 2003 *Int. J. Quantum Chem.* **95** 30
- [28] Alex B ,William J M ,Phuc T 2000 *Phys. Rev. A* **63** 013403-1
- [29] Pratt S T 1995 *Rep. Prog. Phys.* **58** 821

Theoretical study of the influence of laser intensity on the population of the NO molecule electronic states^{*}

Ma Ning Wang Mei-Shan[†] Yang Chuan-Lu Xiong De-Lin Li Xiao-Hu Ma Xiao-Guang
(College of Physics and Electronic Engineering ,Ludong University ,Yantai 264025 ,China)

(Received 7 April 2009 ; revised manuscript received 19 April 2009)

Abstract

Using the time-dependent wavepacket method and employing the four-state model ,the influence of the laser intensity on the population of the NO molecule electronic states are calculated in this paper . The populations of the electronic states of the NO are given by the wavefunctions obtained by solving the Schrödinger equation through the split-operator Fourier transform method . The calculated results show that different pump pulse intensities have different influences on the population of the electronic states of NO . By changing the pulse intensity ,the ionization ratio can be controlled ,which will benefit the light manipulation of atomic and molecular processes .

Keywords : time-dependent wavepacket method , intensity field , light-matter interaction , population

PACC : 3390 , 3380 , 3380E

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10674114).

[†] Corresponding author. E-mail : mswang1971@163.com