

ДИНАМИКА ЛОКАЛИЗОВАННЫХ ВОЛНОВЫХ ПАКЕТОВ ВРАЩАТЕЛЬНЫХ СОСТОЯНИЙ МОЛЕКУЛЫ В СИЛЬНОМ ЛАЗЕРНОМ ПОЛЕ

О. В. Тихонова, М. С. Молоденский*

*Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д. В. Скобельцына
Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова
119992, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 4 августа 2003 г.

Методом численного моделирования исследуется вращательная динамика молекулы в сильном лазерном поле в условиях, когда в начальный момент времени молекулярная ось преимущественно ориентирована в некотором заданном направлении. Результаты решения квантовой задачи сравниваются с расчетом, проведенным в рамках классической механики. Обнаружен ряд особенностей, не позволяющих описывать вращательное движение классически, особенно в случае легких молекул. Для гетероядерных молекул продемонстрирована возможность туннельного разворота молекулярной оси на угол 180° .

PACS: 33.80.-b, 33.90.+h

1. ВВЕДЕНИЕ

В последнее время в связи с появлением мощных импульсных лазеров исследование взаимодействия лазерного излучения с веществом стало особенно актуальным, появилась возможность экспериментального изучения взаимодействия атомных и молекулярных систем с сильным лазерным полем. В результате взаимодействия сильного лазерного излучения с молекулярной средой может происходить возбуждение различных состояний молекулы: электронных, колебательных и вращательных уровней. Существует устоявшееся мнение, что электронные степени свободы в поле заселяются гораздо быстрее, чем ядерные. Поэтому часто в теоретических исследованиях ядерные степени свободы считают «замороженными». Однако оказалось, что это не так. Теоретические [1–7] и экспериментальные [8–13] исследования показали, что вращение молекул в таких процессах является существенным и приводит к выстраиванию молекул вдоль или поперек направления электрического поля [14].

Теоретические исследования [7] показали, что в поле излучения титан-сапфирового лазера интенсив-

ностью менее 10^{14} Вт/см² процесс выстраивания может происходить в условиях пренебрежимо малого возбуждения как электронных, так и колебательных состояний молекулы. При этом в поле могут заселиться около 10–15 вращательных подуровней. Следовательно, эффективная вращательная динамика может не сопровождаться диссоциацией и ионизацией.

Заселение большого числа вращательных состояний приводит к возникновению некоторого углового распределения для ориентации молекулярной оси. В квантовомеханическом рассмотрении этой ситуации соответствует волновой пакет, который может иметь различную форму и ширину. Свободная эволюция такого локализованного волнового пакета, а также его динамика в некотором «пробном» лазерном поле представляет большой интерес. Воздействие лазерных импульсов приводит к возможности управления ориентацией молекул в пространстве, выстраиванию молекул вдоль и поперек направления электрического поля, а также удержанию молекул в ориентированном состоянии. Контроль ориентации молекулы в пространстве, а также на поверхностях твердых тел открывает новые возможности в управлении процессами гомо- и гетерогенных химических реакций и имеет применение в других областях, в

*E-mail: ovt@mics.msu.su

частности, может быть использован для увеличения эффективности процесса генерации гармоник высокого порядка в молекулах [15].

Для описания вращательной динамики молекул в поле используются различные модели. В частности, в работах [11, 16, 17] используется подход, в котором эффективная энергия взаимодействия молекулы с полем представляется классической формулой взаимодействия поля с наведенным диполем [18–20]:

$$U = -\frac{(\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp})\varepsilon_0^2(t)}{4} \cos^2 \theta. \quad (1)$$

Здесь $\varepsilon_0(t)$ — огибающая лазерного импульса, $\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}$ — разность компонент поляризуемости молекулы вдоль молекулярной оси и в перпендикулярном направлении, θ — угол между осью молекулы и направлением поляризации лазерного излучения. Без учета огибающей указанный потенциал описывается стационарным выражением:

$$U = -\frac{1}{4}\varepsilon_0^2(\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}) \cos^2 \theta. \quad (2)$$

Исходя из данного выражения для потенциальной энергии, нетрудно качественно понять физический механизм выстраивания молекул: минимумы указанного эффективного потенциала соответствуют углам 0 и π между осью молекулы и направлением лазерного поля, а глубина оказывается пропорциональной лазерной интенсивности. Поэтому в среднем ось молекулы оказывается направленной вдоль поля, особенно при его достаточно плавном включении [3, 4].

Заметим, что потенциал (2) является ангармоническим. Поэтому возникает вопрос, в какой мере динамика локализованного вращательного волнового пакета в лазерном поле может быть описана классически.

Обычно классическое приближение основано на том, что из-за большой массы ядер (по отношению к массе электрона) ядерный волновой пакет полагается существенно более узким по сравнению с характерной шириной электронной функции, а также и по отношению к характерным размерам области ядерного движения, составляющим несколько атомных единиц. Кроме того, во многих случаях энергия вращательного кванта энергии много меньше энергии молекулы в поле $B \ll \alpha\varepsilon^2/4$ (B — вращательная постоянная, α — поляризуемость молекулы), и поэтому задача часто анализируется в рамках классического подхода [21, 22]. Однако возможность классического описания вращательной динамики молекулы в поле не столь очевидна, поскольку изначально

вращательное состояние представляет собой достаточно широкий волновой пакет или вообще делокализованное по углам распределение. Кроме того, потенциал взаимодействия является ангармоническим и его форма зависит от поля.

В данной работе на основе квантовомеханического рассмотрения численно исследуется вращательная динамика молекулы в поле лазерного излучения в условиях, когда в начальный момент времени молекулярная ось ориентирована в некотором заданном направлении. Сравнение квантовомеханических расчетов с результатами, полученными в рамках классической теории, свидетельствует о том, что в общем случае вращение молекулы является существенно квантовым процессом. Может быть определен лишь узкий диапазон параметров, для которых классическое описание вращательной динамики оказывается близко к квантовой картине. Наблюдаемая квантовая специфика вращательной динамики обусловлена значительной шириной и быстрым расплыванием вращательных волновых пакетов, квантовой интерференцией отдельных частей волновой функции друг с другом, существенно ангармоническим характером потенциала взаимодействия молекулы с лазерным полем, а также возможностью туннельных процессов, не имеющих классического аналога.

2. ЧИСЛЕННАЯ МОДЕЛЬ

В качестве модельной молекулярной системы рассмотрим ион H_2^+ в плоской геометрии. Выбор двумерной модели для исследования вращательной молекулярной динамики обусловлен необходимостью предварительной оценки диапазона лазерной интенсивности, для которого как ионизация, так и диссоциация системы будут пренебрежимо малы. Такой анализ весьма труден для трехмерной молекулярной системы. Отметим, что вращательная динамика «плоской» молекулы качественно совпадает с вращательным движением трехмерной молекулы (которое происходит в плоскости оси молекулы и поляризации лазерного поля) в случае нулевой проекции момента на ось z .

Вращательная динамика такой системы в поле лазера $\varepsilon(t) = \varepsilon_0(t) \cos(\omega t)$ описывается нестационарным уравнением Шредингера:

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H} \psi. \quad (3)$$

Гамильтониан в системе центра масс молекулы имеет вид

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_e^2}{2m} + \frac{\hat{p}_N^2}{2\mu} + \frac{e^2}{|\mathbf{R}|} - \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}/2|} - \frac{e^2}{|\mathbf{r} + \mathbf{R}/2|} - \mathbf{d} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}(t). \quad (4)$$

Здесь $\hat{p}_e^2/2m$ — кинетическая энергия электрона, $\hat{p}_N^2/2\mu$ — оператор кинетической энергии ядер в системе центра масс, $\mathbf{r} = \{x, y\}$ — радиус-вектор электрона, \mathbf{R} — радиус-вектор, характеризующий относительное движение ядер, направление которого определяется углом θ между осью x ($\boldsymbol{\varepsilon} \parallel x$) и осью молекулы, $\mu = M/2$ — приведенная масса. Заметим, что \mathbf{d} обозначает только электронный дипольный момент системы, поскольку для гомоядерной молекулы дипольный момент ядер в системе центра масс равен нулю. Частота лазерного излучения соответствовала частоте титан-сапфирового лазера ($\hbar\omega = 1.55$ эВ), исследовались различные способы включения поля.

Задача решалась в приближении Борна–Оппенгеймера, при этом учитывались только два нижних электронных терма молекулы:

$$\Psi = \Phi_1(R, \theta, t)\varphi_1(\mathbf{r}, R) + \Phi_2(R, \theta, t)\varphi_2(\mathbf{r}, R), \quad (5)$$

поскольку в результате взаимодействия молекулы с исследуемым лазерным полем при интенсивности не более 10^{14} Вт/см² заселяется лишь первое возбужденное электронное состояние молекулы, а вероятности возбуждения всех высших состояний и ионизации оказываются пренебрежимо малы [7]. При этом максимальное значение заселенности второго терма в течение импульса не превышает нескольких процентов.

Электронные волновые функции $\varphi_1(\mathbf{r}, R)$, $\varphi_2(\mathbf{r}, R)$ и соответствующие им электронные энергии E_1 , E_2 могут быть найдены из решения стационарного уравнения Шредингера с электронным гамильтонианом

$$\hat{H}_e = \frac{\hat{p}_e^2}{2m} - \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}/2|} - \frac{e^2}{|\mathbf{r} + \mathbf{R}/2|}, \quad (6)$$

зависящим от R как от параметра. Зная φ_1 и φ_2 , можно получить матричные элементы перехода проекций электронного дипольного момента на направление межъядерной оси и в перпендикулярном направлении, соответственно, $d_{\parallel} = ex_{12} = ex_{21} = e\langle\varphi_1|x|\varphi_2\rangle$ и $d_{\perp} = ey_{12} = ey_{21} = e\langle\varphi_1|y|\varphi_2\rangle$, причем указанные компоненты зависят от межъядерного расстояния как от параметра. Искомая зависимость подробно исследовалась в работе [7]. Отметим, что с учетом симметрии волновых функций

двух нижних состояний в двумерном случае перпендикулярная компонента $d_{\perp} \equiv 0$.

С учетом разложения (5) была получена система уравнений для ядерной части волновой функции первого и второго термов $\Phi_{1,2}(R, \theta, t)$:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial \Phi_1(R, \theta, t)}{\partial t} &= \left(\frac{\mathbf{p}_N^2}{2\mu} + V_{eff}^{(1)}(R) \right) \Phi_1(R, \theta, t) - \\ &- e\varepsilon(t) [x_{12}(R) \cos \theta + y_{12}(R) \sin \theta] \Phi_2(R, \theta, t), \\ i\hbar \frac{\partial \Phi_2(R, \theta, t)}{\partial t} &= \left(\frac{\mathbf{p}_N^2}{2\mu} + V_{eff}^{(2)}(R) \right) \Phi_2(R, \theta, t) - \\ &- e\varepsilon(t) [x_{12}(R) \cos \theta + y_{12}(R) \sin \theta] \Phi_1(R, \theta, t). \end{aligned} \quad (7)$$

Здесь

$$V_{eff}^{(1,2)}(R) = \frac{e^2}{R} + E_{1,2}(R)$$

— эффективная потенциальная энергия ядер с учетом электронной энергии для первого и второго термов в зависимости от межъядерного расстояния R .

Специально проведенные исследования вращательной динамики молекул с учетом заселения колебательных уровней [7] показали, что в указанном диапазоне лазерных параметров возбуждение колебательных состояний молекулы оказывается пренебрежимо мало, что позволяет приближенно считать межъядерное расстояние молекулы неизменным в течение всего лазерного импульса и равным равновесному $R_0 = 1.2$ Å. Таким образом, оказывается физически оправданным приближение фиксированного межъядерного расстояния. В этом случае ядерные волновые функции в (7) зависят только от угла θ между направлением электрического поля и межъядерной осью, а все величины, зависящие от R , вычисляются в точке $R = R_0$.

С использованием разложения ядерных волновых функций по собственным вращательным состояниям «плоской» молекулы в приближении $R = R_0$,

$$\Phi_{1,2}(\theta, t) = \sum_m C_m^{(1,2)}(t) \frac{e^{im\theta}}{\sqrt{2\pi}}, \quad (8)$$

была получена система уравнений для амплитуд вероятности заселения k -го вращательного уровня первого и второго термов:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{dC_k^{(1)}}{dt} &= Bk^2 C_k^{(1)} + V_{eff}^{(1)}(R_0) C_k^{(1)} - \\ &- \frac{e\varepsilon(t)}{2} x_{12} \left(C_{k+1}^{(2)} + C_{k-1}^{(2)} \right), \\ i\hbar \frac{dC_k^{(2)}}{dt} &= Bk^2 C_k^{(2)} + V_{eff}^{(2)}(R_0) C_k^{(2)} - \\ &- \frac{e\varepsilon(t)}{2} x_{12} \left(C_{k+1}^{(1)} + C_{k-1}^{(1)} \right), \end{aligned} \quad (9)$$

где

$$B = \frac{\hbar^2}{2\mu R_0^2}$$

— вращательная постоянная.

В начальный момент времени амплитуды заселения вращательных уровней $C_k^{(1,2)}$ были определены таким образом, что начальный волновой пакет оказался локализованным в узкой угловой области в окрестности угла θ_0 , при этом исследовались случаи различных значений среднего вращательного момента $\langle m \rangle$. В классической механике такому на-

чальному условию будет соответствовать молекула, ориентированная под некоторым углом θ_0 к направлению поляризации лазерного излучения, имеющая различные начальные угловые скорости. Заметим, что молекула H_2^+ гомоядерная и ядра неразличимы, поэтому в качестве начального условия следует взять два локализованных ядерных волновых пакета, чтобы угол между ними был равен π . Начальный вид ядерного углового распределения характеризовался функцией:

$$\Phi_N(\theta, t = 0) = \begin{cases} A \cos^2 \frac{\theta - \theta_0}{\Delta\theta^*}, & \theta_0 - \Delta\theta^* \frac{\pi}{2} \leq \theta \leq \theta_0 + \Delta\theta^* \frac{\pi}{2}, \\ A \cos^2 \frac{\theta - (\pi + \theta_0)}{\Delta\theta^*}, & \theta_0 + \pi - \Delta\theta^* \frac{\pi}{2} \leq \theta \leq \theta_0 + \pi + \Delta\theta^* \frac{\pi}{2}, \\ 0, & \text{для других } \theta. \end{cases} \quad (10)$$

Здесь $\Delta\theta^*$ — полная (по основанию) ширина начального волнового пакета, A — нормировочная константа. Начальное угловое распределение для значений $\theta_0 = \pi$ и $\Delta\theta^* = \pi/4$ представлено на рис. 1а.

Уравнения (9) решались численно. По функциям $\Phi_{1,2}(\theta, t)$ были определены плотность вероятности обнаружить молекулу ориентированной под углом θ к заданному направлению:

$$\rho_N(\theta, t) = |\Phi_1(\theta, t)|^2 + |\Phi_2(\theta, t)|^2, \quad (11)$$

средний по ядерному пакету угол как функция времени:

$$\langle \theta(t) \rangle = \int_0^{2\pi} \theta \left[|\Phi_1(\theta, t)|^2 + |\Phi_2(\theta, t)|^2 \right] d\theta. \quad (12)$$

Зависимость среднего угла от времени сравнивалась с решением уравнения движения

$$\ddot{\theta} = -\frac{(\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp})\varepsilon_0^2(t) B}{\hbar^2} \sin(2\theta), \quad (13)$$

описывающим классическое вращение жесткого ротора в потенциале (1), характеризующем взаимодействие молекулы с лазерным полем.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Свободная динамика молекулы

Проанализируем, прежде всего, свободную вращательную динамику молекулы в отсутствие поля.

Очевидно, что без лазерного воздействия в классической теории первоначально неподвижная молекула будет оставаться неподвижной и не изменит своей ориентации. В квантовом случае ориентация молекулы характеризуется волновым пакетом с ненулевой характерной шириной. Рассмотрим свободную динамику такой молекулы в отсутствие поля, полученную из решения квантовых уравнений (9). На рис. 1 представлены квадраты модуля ядерной волновой функции (11) в различные моменты времени.

Из приведенных рисунков видно, что за характерное время 40 фс оба волновых пакета, характеризующих начально ориентированное состояние гомоядерной молекулы, расплываются и начинают интерферировать друг с другом. При этом в угловой плотности распределения появляется набор различных пиков (рис. 1б), что не соответствует одному конкретному преимущественному направлению ориентации молекулярной оси. Кроме того, величина среднего угла $\langle \theta \rangle$, посчитанная по формуле (12), оказывается зависящей от времени. Полная эволюция ядерного углового распределения в этом случае представлена на рис. 2. На данном рисунке срез распределения в любой момент времени представляет собой ядерную плотность вероятности (11) в зависимости от угла θ . Увеличение интенсивности черного цвета соответствует возрастанию ядерной плотности вероятности. Начальный волновой пакет был локализован около направлений 0 и π . Из рис. 2 видно, что на начальных временах расплывание углового волнового пакета аналогично расплыванию свобод-

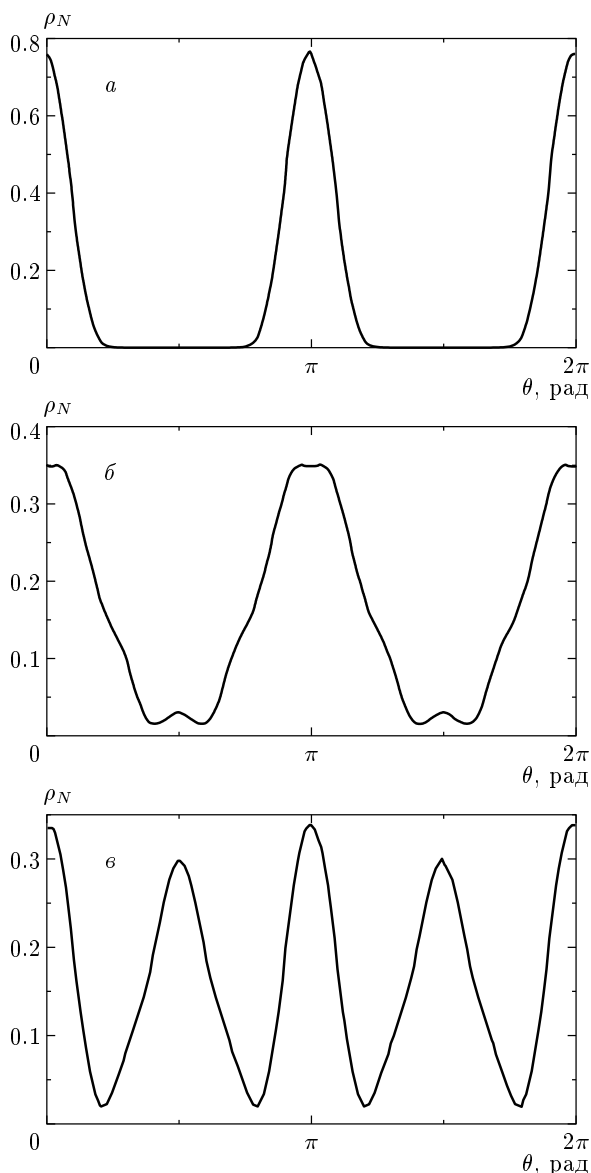


Рис. 1. Угловое распределение ядерной плотности вероятности $\rho_N(\theta, t)$ (формула (11)), характеризующее свободную динамику гомоядерной молекулы в отсутствие поля в различные моменты времени: $t = 0$ (а), 40 (б), 140 (в) фс

ного локализованного волнового пакета в бесконечном координатном пространстве. В этом случае закон движения центра тяжести пакета совпадает с классическим. Однако очень быстро такой режим сменяется интерференцией отдельных частей волновых пакетов друг с другом и появлением различного числа пиков в распределении. В этом случае квантовое среднее значение угла $\langle \theta \rangle$, характеризующее положение центра тяжести, начинает зависеть

от времени, что оказывается за рамками классического рассмотрения. Даже в случае одинарного начального волнового пакета (гипотетический случай различимости ядер) эффект интерференции будет иметь место между отдельными частями волновой функции, что приведет к появлению временной зависимости среднего угла $\langle \theta \rangle$, а также $\langle \cos \theta \rangle$ и всех его высших моментов.

Отмеченный эффект интерференции между отдельными частями волнового пакета фактически обусловлен рассмотрением динамики на конечном интервале углов $[0, 2\pi]$ при наложении периодических граничных условий, а также быстрым распылением исходного волнового пакета на весь указанный интервал определения волновой функции. Заметим, что попытка поставить в соответствие квантовому волновому пакету классическое движение не одной частицы, а ансамбля классических частиц, не приводит к лучшему согласию между квантовой и классической картинами. Казалось бы, хорошее согласие может иметь место, если начальное распределение классических частиц по углам и угловым скоростям соответствует аналогичным распределениям в квантовом случае (до наступления режима интерференции). Такая ситуация реализуется, только если искомое распределение скоростей вычисляется из квантовомеханического соотношения неопределенностей, т. е. такой ансамбль на самом деле уже не является классическим, а представляет собой пример некоторого искусственного ансамбля. Однако даже в этом случае в режиме квантовой интерференции проявляется сильное различие между квантовой и классической динамикой. Прежде всего, квантовая плотность вероятности периодически представляет собой несколько пиков, характеризующих наиболее вероятные направления молекулярной оси. В случае выбранного классического ансамбля распределение частиц по углам просто расплывается, стремясь к равномерному, что является результатом сложения вероятностей в классической механике. Что касается интегральных характеристик, частично сглаживающих проявление интерференции, различия проявляются сильнее для высших моментов $\cos \theta$. Отметим, что спустя определенное время квантовый волновой пакет полностью восстанавливает свою форму, что соответствует так называемому полному квантовому возврату (revival). Характерный момент времени полного «возрождения» пакета в нашем случае определяется разностью энергий двух нижних состояний, входящих в суперпозицию, реализующую исходный волновой пакет, и может быть оценен как $T_{rev} \approx \hbar/B$, что при-

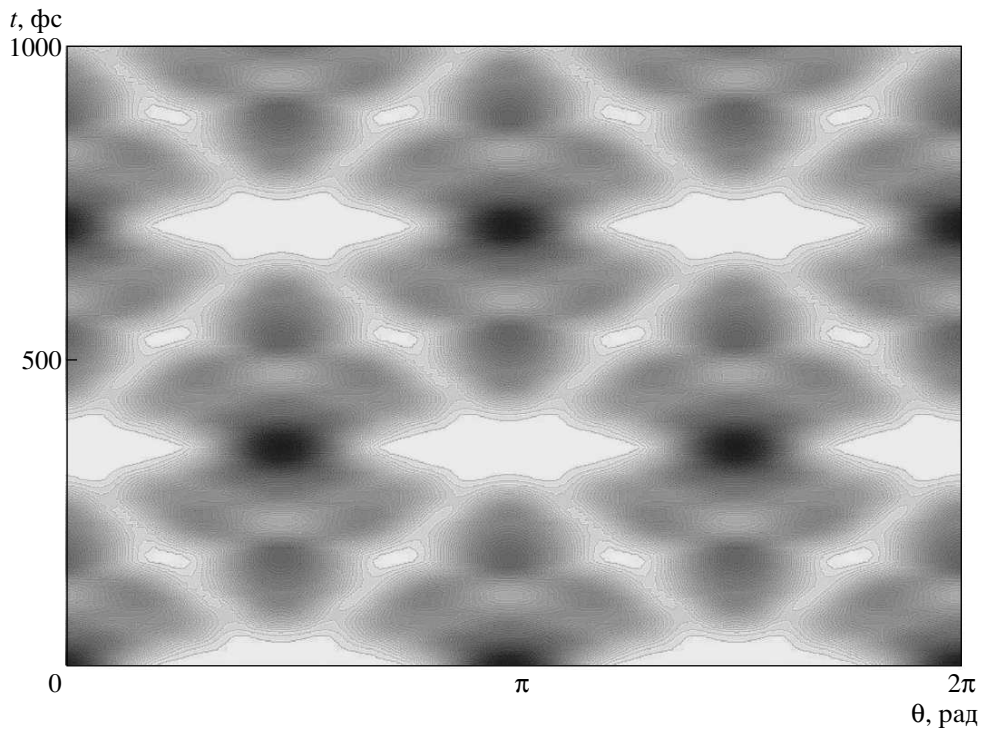


Рис. 2. Эволюция ядерного углового распределения, характеризующая свободное расплывание начального ядерного волнового пакета (10) с шириной $\Delta\theta^* = \pi/4$ и начальным углом отклонения $\theta_0 = \pi$; линии уровня соответствуют линейно изменяющимся величинам от 1 до 0.1

близительно составляет 700 фс для исследуемой модельной системы. Моменты времени, когда распределение представляет собой несколько одинаковых пиков, соответствуют «дробным» квантовым возвратам. Такая картина была отмечена еще в работе [23] при исследовании динамики волнового пакета в ангармоническом потенциале. В случае свободной молекулы ангармонический спектр вращательных состояний, определяющийся в двумерном случае формулой

$$E_m = Bm^2, \quad m = 0, \pm 1, \pm 2 \dots,$$

фактически обусловлен периодическими граничными условиями для волновой функции в интервале $(0, 2\pi)$.

Эффект структурирования плотности вероятности на несколько пиков с последующим полным восстановлением формы является следствием квантовой интерференции, которая имеет место при рассмотрении динамики системы в ограниченном интервале с наложением граничных условий. В частности, динамика волнового пакета в бесконечно глубокой потенциальной яме также характеризуется аналогичными свойствами [24].

Таким образом, специфика квантовой эволюции свободной молекулы в данном случае обусловлена быстрым расплыванием и переходом к режиму интерференции отдельных частей волнового пакета друг с другом, не имеющему классического аналога.

Отмеченные самоинтерференция и структурирование волнового пакета наиболее быстро наступают в случае легких молекул. Увеличение массы молекулы приводит к замедлению расплывания и увеличению интервала времени, на котором динамика вращательного движения может быть описана классически.

Исследовать динамику в режиме, когда расплывание еще не существенно, можно, задавая большую величину среднего момента импульса $\langle L \rangle = \hbar \langle m \rangle$ в начальный момент времени. Такая ситуация в классике соответствует большой начальной угловой скорости ротатора. На рис. 3 (кривая 1) представлена временная зависимость квантового среднего значения угла $\langle \theta \rangle$, рассчитанная по формуле (12) для одинарного волнового пакета (гипотетический случай различимости ядер) с первоначальным отклонением на угол $\pi + \pi/10$. Начальное значение момента

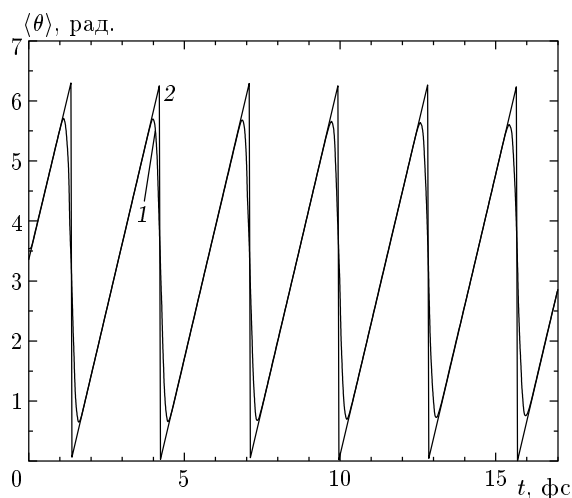


Рис. 3. Траектория центра тяжести квантового волнового пакета (1) и классической частицы (2) в случае свободной вращательной динамики с начальным углом отклонения $\pi + \pi/10$ и начальным угловым моментом импульса $L = 500\hbar$

импульса было выбрано достаточно большим, чтобы наблюдалось эффективное «вращение» с пренебрежимо малым распылением волнового пакета. Указанная зависимость свидетельствует о том, что за время около 10 фс молекула совершила чуть меньше шести вращательных оборотов. При этом распыление волнового пакета проявляется незначительно лишь на последних оборотах ротатора. В целом, вращательная динамика оказывается похожей на вращение классического ротатора для тех же начальных условий (рис. 3, кривая 2). Лишь в окрестности крайних точек 0 и 2π имеет место отличие квантовой динамики от классической. Это обусловлено ненулевой конечной шириной исходного волнового пакета, а также рассмотрением динамики волновой функции в ограниченном интервале $[0, 2\pi]$ с периодическими граничными условиями. Сопоставление данных квантовых расчетов с расчетом для соответствующего классического ансамбля частиц, по-видимому, приведет к полному совпадению результатов, поскольку эффекты распыления и интерференции не успевают проявиться на рассматриваемых временах. Заметим, что пакет совершит несколько вращательных оборотов, практически не распыляясь, если только начальный момент импульса выбран большим. Для легких молекул эта величина составляет приблизительно 100 в единицах \hbar . Такие состояния не реализуются в реальных молекулах, поскольку соответствующие им энергии

лежат выше порога диссоциации. В случае меньших начальных угловых скоростей значительное распыление на одном классическом периоде опять приведет к режиму интерференции отдельных частей волнового пакета друг с другом, который не может быть описан классически.

Таким образом, ненулевая ширина вращательного волнового пакета и возникающая квантовая интерференция приводят к отличию закона движения центра тяжести квантового пакета от классического даже для случая вращательной динамики свободной молекулы.

3.2. Динамика молекулы в поле лазерного излучения

Рассмотрим динамику молекулы в поле лазерного излучения. Начальную ориентацию молекулы будем характеризовать волновым пакетом, локализованным вдоль некоторого начального направления. Можно ожидать, что воздействие поля будет препятствовать распылению волнового пакета на всю область определения волновой функции. Кроме того, степень распыления будет существенным образом зависеть от начальной ширины пакета. Ширина, реализующая наименьшее распыление, может быть оценена исходя из вида эффективного потенциала взаимодействия молекулы с лазерным полем (2). Аппроксимируя усредненный потенциал (2) вблизи положения равновесия гармоническим,

$$U_{eff} \sim \frac{(\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp})\epsilon_0^2}{4} \theta^2, \tag{14}$$

оценим ширину, минимизирующую скорость распыления пакета как

$$\Delta\theta = \sqrt[4]{\frac{4B}{(\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp})\epsilon_0^2}}, \tag{15}$$

что соответствует характерной ширине основного квантового состояния в таком осцилляторном потенциале. Аппроксимация гауссова пакета с шириной (15) в соответствии с формулой (10) приводит к величине полной ширины по основанию начального распределения $\Delta\theta^* \approx \pi/4$ для интенсивности лазерного излучения 10^{14} Вт/см².

Рассмотрим динамику молекулы в поле лазерного импульса с интенсивностью 10^{14} Вт/см², начальным углом отклонения пакета от направления напряженности электрического поля $\theta_0 = \pi/4$ и шириной пакета $\Delta\theta^* = \pi/4$. Включение импульса будем считать мгновенным, чтобы волновой пакет не успел распылится на фронте импульса. Эволюция

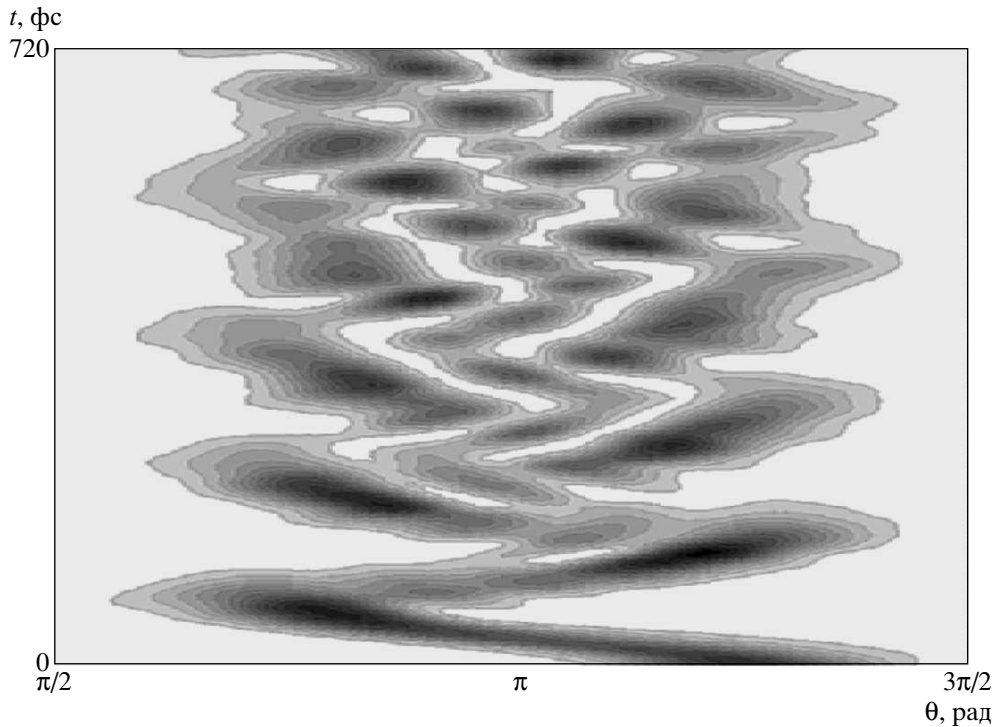


Рис. 4. Временная эволюция ядерной плотности вероятности в случае ядерного пакета с начальным углом отклонения $\theta_0 = \pi/4$ (от направления напряженности электрического поля) и шириной $\Delta\theta^* = \pi/4$ в лазерном поле с интенсивностью $I = 10^{14}$ Вт/см² и прямоугольной огибающей

ядерной плотности вероятности в таком лазерном поле представлена на рис. 4. На рисунке приведена лишь одна часть исходного пакета (10), поскольку вторая половина распределения полностью симметрична первой. Нетрудно видеть, что с помощью поля лазерного импульса удалось удерживать молекулу в ограниченной угловой области. Помимо этого, на начальном отрезке времени волновой пакет остается локализованным, достаточно хорошо сохраняет свою форму. Однако угловые колебания, похожие на классические угловые колебания молекулярной оси около положения равновесия в потенциале (2), наблюдаются лишь в пределах одного периода. Затем происходит фрагментация волнового пакета, появляются дополнительные максимумы, волновой пакет делокализуется на всю область классически разрешенного движения, т. е. вращательная динамика приобретает квантовый характер.

Причина такой динамики волнового пакета заключается в существенном ангармонизме потенциала (2) и большом отклонении начального волнового пакета от положения равновесия ($\theta_0 = \pi/4$). В таких условиях пакет большую часть времени проводит в области сильного ангармонизма, что приводит к ис-

кажению его формы и появлению «дробных» максимумов, обусловленных интерференцией между отдельными частями волновой функции.

В базисе стационарных состояний в потенциале (2) такой волновой пакет представляет собой суперпозицию некоторого числа собственных состояний указанного потенциала. Энергии этих состояний оказываются достаточно большими, так что уже проявляется неэквидистантность спектра и отличие его от гармонического. С другой стороны, данные состояния не лежат слишком высоко, чтобы можно было использовать приближение квазиэквидистантного спектра для состояний ангармонического потенциала с большими квантовыми числами, отмеченное в работе [23].

Таким образом, существенная неэквидистантность энергетического спектра собственных вращательных состояний в поле, составляющих исследуемый волновой пакет, приводит к значительному расплыванию волнового пакета без частичного восстановления его формы через период классических угловых колебаний и уменьшению интервала времени, на котором движение пакета подобно классическому. Восстановление формы пакета,

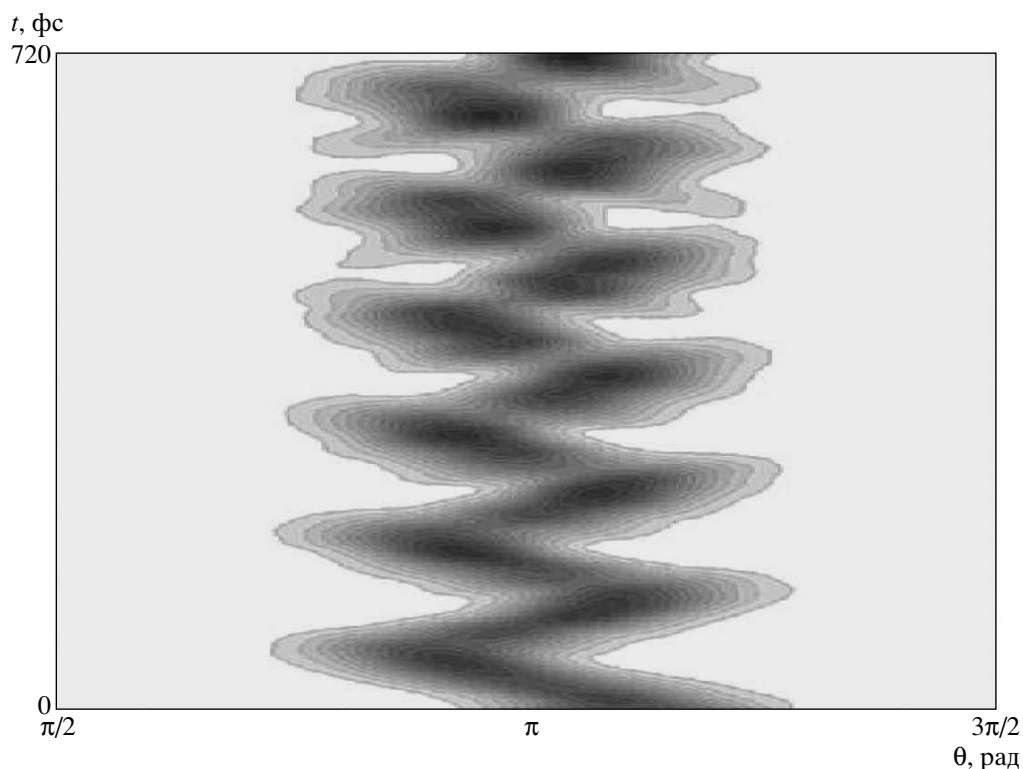


Рис. 5. То же, что на рис. 4, но для случая малых начальных отклонений от направления поля $\theta_0 = \pi/10$; характерная ширина волнового пакета соответствует формуле (15)

свойственное суперпозиции состояний в ангармоническом потенциале, можно ожидать на временах «квантового возврата», которые значительно превосходят период классических колебаний.

Проанализируем условия, при выполнении которых квантовая вращательная динамика будет наиболее близка к классической в течение времени, достаточно большого по сравнению с периодом классического вращательного движения. Помимо оптимальной ширины пакета $\Delta\theta$ (15), очевидно, что характерные углы отклонения должны быть малы и находиться в области «гармоничности» потенциала (2): $\theta_0 + \Delta\theta \ll 1$. Кроме того, включение поля должно быть мгновенным, чтобы предотвратить распывание волнового пакета на фронте импульса. Соответствие между квантовым и классическим описанием динамики системы имеет место, если положение центра тяжести волнового пакета зависит от времени по классическому закону, а ширина пакета существенно меньше его характерного перемещения в пространстве. Заметим, что в случае вращательной динамики молекулы в поле последнее условие трудно реализуется из-за жесткого требования малости

величины начальных угловых отклонений θ_0 , которые оказываются порядка или даже меньше характерной ширины пакета (15).

На рис. 5 изображена временная эволюция угловой ядерной плотности (для половины распределения) для случая малых начальных отклонений и оптимальной ширины волнового пакета (15). Из приведенного рисунка видно, что для таких условий в течение нескольких сот фемтосекунд молекула H_2^+ будет совершать «угловые колебания» в поле лазерного импульса, похожие на классические. Распывание и деформация волнового пакета также имеют место, однако оказываются сильно подавленными благодаря специально выбранным начальным условиям. Поскольку ширина волнового пакета больше амплитуды его колебаний, ангармонизм потенциала будет сказываться даже в этом случае, и вращательная динамика молекулы лишь качественно может быть похожа на классическую.

Для более детального сопоставления квантовой и классической динамики молекулы в поле проанализируем временную зависимость квантового среднего значения угла $\langle\theta\rangle$ (12) и сравним с решением

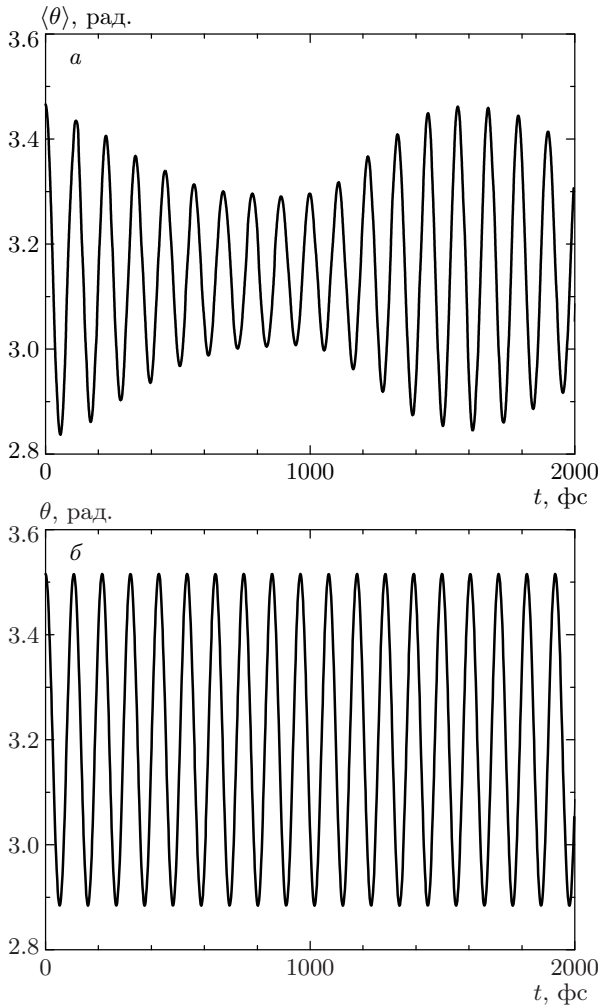


Рис. 6. Зависимость квантового среднего значения угла $\langle \theta \rangle$ от времени (а) и классическая вращательная траектория (б) молекулы в поле с интенсивностью $I = 10^{14}$ Вт/см², с начальным отклонением пакета от направления поля $\theta_0 = \pi + \pi/10$ и характерной шириной волнового пакета, рассчитанной по формуле (15)

классических уравнений (13). Искомые зависимости представлены на рис. 6а, б.

Из приведенных данных видно, что из-за расплывания и деформации волнового пакета происходит уменьшение амплитуды «угловых колебаний» молекулы в квантовом случае. Однако, через время $T_{rev} \approx 1.6$ пс происходит практически полное восстановление формы пакета, которое сопровождается возвратом амплитуды осцилляций центра масс пакета к ее исходной величине (рис. 6а). Наряду с этим можно заметить различие в частоте «квантовых» и «классических» угловых осцилляций. В рассматри-

ваемых условиях численные расчеты дают следующее отношение квантового периода к классическому:

$$\frac{T_q}{T_{cl}} \approx 1.06. \quad (16)$$

Увеличение квантового периода по сравнению с классическим связано с тем, что ядерный волновой пакет имеет конечную ширину и средняя по квантовому состоянию сила $\langle F(\theta) \rangle$ оказывается меньше силы в «средней» точке $F(\langle \theta \rangle)$. Отношение периодов можно оценить аналитически, исходя из теоремы Эренфеста [25]. В предположении симметрии углового распределения относительно положения центра тяжести различие «квантовой» силы $\langle F(\theta) \rangle$ и «классической» $F(\langle \theta \rangle)$ в нашем случае может быть оценено следующим образом:

$$\langle F(\theta) \rangle - F(\langle \theta \rangle) = (\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}) \varepsilon_0^2 \langle \theta \rangle D_{\theta} < 0, \quad (17)$$

где D_{θ} — дисперсия ядерного углового распределения. Различие двух сил оказывается тем больше, чем больше ширина углового распределения и чем больше характерные углы отклонения. В случае бесконечно узкого дельтаобразного углового волнового пакета различие сил нивелируется, что соответствует переходу от квантовой механики к классической. С учетом (17) отношение квантового периода к классическому определяется как:

$$\frac{T_q}{T_{cl}} = \frac{1}{\sqrt{1 - 2D_{\theta}}} \approx 1.065, \quad (18)$$

что хорошо согласуется с результатом точных численных расчетов (16). Очевидно, что ненулевая разница сил, а следовательно, и различие периодов, характеризующих квантовую и классическую динамику, в конечном счете обусловлено ангармонизмом потенциала взаимодействия молекулы с лазерным полем.

Таким образом, вращательная динамика молекулы в лазерном поле в квантовом случае обладает значительной спецификой, что обуславливает невозможность полного соответствия между квантовой и классической картинами.

Еще одна характерная особенность вращательной молекулярной динамики, не имеющая классического аналога, существенным образом проявляется для гетероядерных молекул.

В работе [6] было показано, что в условиях пренебрежимо малых электронных возбуждений молекулы (фактически, приближение одного терма) задача (7) может быть сведена к исследованию движения «жесткого ротатора» в эффективном потенциале (1). В случае гетероядерных молекул помимо введенного электронного дипольного момента во вза-

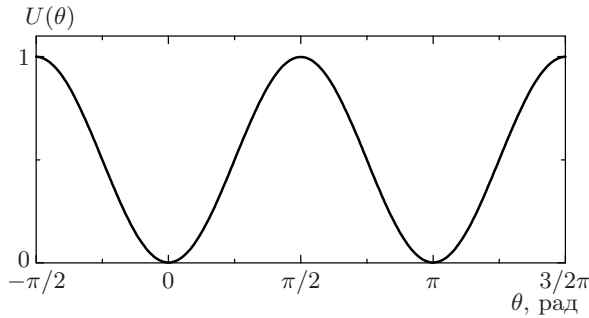


Рис. 7. Угловая зависимость эффективной потенциальной энергии (2), характеризующей взаимодействие «плоской» молекулы с лазерным полем

имодействие с полем вносит вклад ненулевой ядерный дипольный момент \mathbf{d}_0 , направленный по оси молекулы. Тогда эффективная потенциальная энергия для молекулы в поле в приближении жесткого ротора имеет вид

$$U = -\frac{(\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp})\varepsilon_0^2(t)}{4} \cos^2 \theta - d_0 \varepsilon(t) \cos \theta. \quad (19)$$

Вклад второго слагаемого в (19) оказывается знакопеременным и заключается в высокочастотной деформации потенциальной ямы (1). В среднем на временах, много больших лазерного периода, энергия взаимодействия ядерного дипольного момента с полем равна нулю и динамика молекулы в поле в случае прямоугольной огибающей характеризуется стационарным потенциалом (2). Указанный факт проявляется в том, что в случае высокочастотного лазерного поля прямое возбуждение вращательных состояний в гетероядерной молекуле оказывается гораздо менее эффективным по сравнению с процессом заселения вращательных уровней, связанным с переходами через соседний электронный терм.

Как уже отмечалось, на интервале $(0, 2\pi)$ потенциал (2) характеризуется двухъямной структурой с минимумами, локализованными в направлениях $\theta = 0$ и $\theta = \pi$ (рис. 7). Таким образом, для волнового пакета, начально локализованного в одной из ям потенциала, существует вероятность туннелирования во вторую яму. Такой процесс означает, что для гетероядерной молекулы, начально преимущественно ориентированной вдоль некоторого направления, существует механизм разворота на 180° , отличный от вращательного движения и имеющий существенно квантовую природу. Оценим характерное время туннельного разворота. В условиях малой проницаемости барьера энергетические уровни в каждой из ям расщепляются на два близких уровня, соответствую-

ющих четному и нечетному состояниям частицы в двухъямном потенциале. Волновой пакет, характеризующий нижнее стационарное состояние в одной из ям (локализованный в этой яме), является суперпозицией таких «парных» состояний с близкими энергиями E_1 и E_2 . В этом случае характерное время перетекания волнового пакета из одной ямы в другую может быть оценено как

$$\tau \approx \frac{\hbar}{|E_2 - E_1|}.$$

Используя квазиклассическое приближение [26], оценим разницу энергий следующим образом:

$$E_2 - E_1 = \frac{2\hbar}{T_c} \exp \left\{ -\frac{2}{\hbar} \int_{\theta^*}^{\pi/2} |L(\theta)| d\theta \right\}, \quad (20)$$

где

$$L(\theta) = \sqrt{2\mu R_0^2 (U(\theta) - E_0)}$$

— квазиклассический момент импульса частицы с энергией E_0 в исходной яме, T_c — период классического движения частицы в этой яме, а нижний предел интегрирования соответствует классической точке поворота. Используя в случае нижнего энергетического уровня гармоническую аппроксимацию потенциала (14), получим выражение

$$E_2 - E_1 = \frac{2\hbar}{T_c} \exp \left\{ -\left(\frac{\pi}{2\Delta\theta} \right)^2 \right\}, \quad (21)$$

где $\Delta\theta$ совпадает с шириной вакуумного состояния гармонического осциллятора (15), а

$$T_c = \frac{2\pi\hbar}{\sqrt{\Delta\alpha\varepsilon_0^2 B}}$$

— период классических угловых колебаний в отдельной яме.

Выражение (21) справедливо в условиях применимости квазиклассического приближения. Формула (21) означает, что за время, равное одному классическому периоду (который, в свою очередь, зависит от лазерной интенсивности), вероятность туннелирования составляет

$$W \sim \exp \left\{ -\frac{\pi}{8} \sqrt{\frac{(\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp})\varepsilon_0^2}{B}} \right\}.$$

В частности, в нашем случае для интенсивности 10^{14} Вт/см² за один классический период угловых колебаний $W \sim 10^{-8}$, что означает вероятность туннелирования порядка 10^{-6} за время около 1 пс. Численные расчеты, проведенные для покоящегося волнового пакета, локализованного в одной из ям и близкого к стационарному состоянию в ней, дали

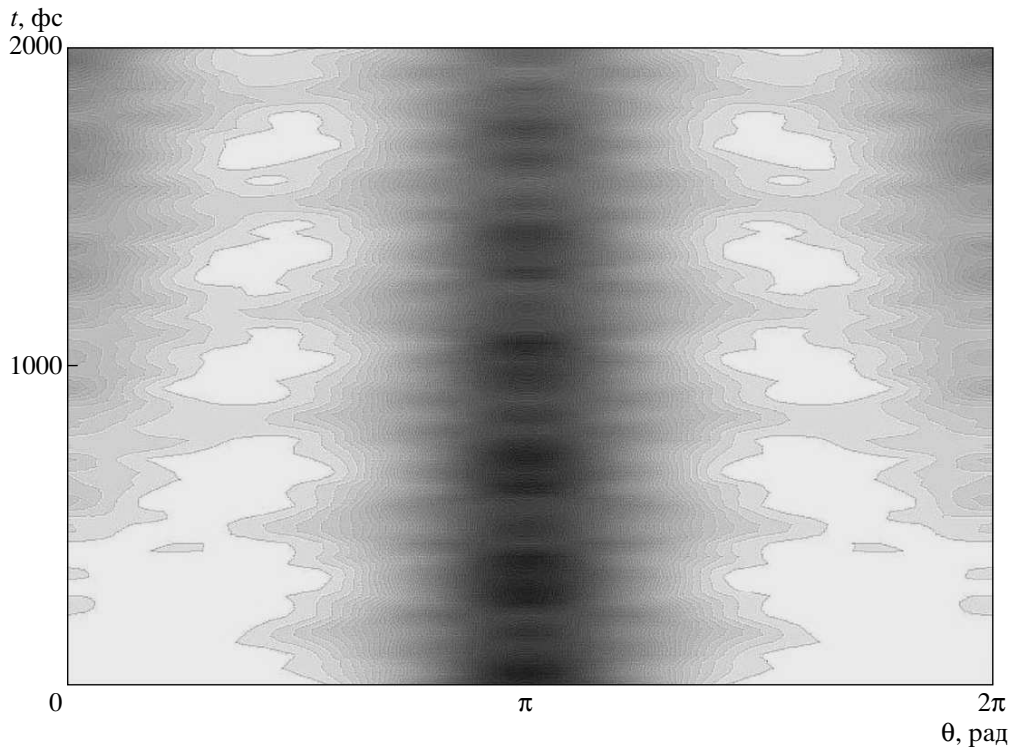


Рис. 8. Эволюция ядерной угловой плотности вероятности в режиме туннельного разворота оси молекулы в лазерном поле

примерно такие же значения вероятности. Полученная величина оказывается малой, однако экспоненциальный характер зависимости вероятности туннелирования от лазерного поля позволяет ожидать резкое возрастание эффекта в более слабом поле, когда $(\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp})\varepsilon_0^2 \geq B$. В этих условиях, когда прозрачность барьера оказывается большой, достоверность выражения (21) невелика. Однако результаты численных расчетов (рис. 8) подтверждают возможность туннельного перетекания волнового пакета из одной ямы в другую с эффективностью приблизительно 50% на временах около 2 пс. Отметим также, что проведенный аналитический и численный анализ относился к волновому пакету, ориентированному в направлении минимума эффективной потенциальной энергии. Ненулевое начальное отклонение пакета от положения равновесия может привести к увеличению вероятности туннелирования на несколько порядков за счет эффективного увеличения средней энергии такого состояния.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе методом численного моделирования исследовалась вращательная динамика моле-

кулы в сильном лазерном поле в условиях, когда в начальный момент времени молекулярная ось ориентирована в некотором направлении. Такие «ориентированные» состояния могут быть реально созданы в эксперименте воздействием на молекулярную среду предварительным импульсом лазерного излучения.

Показано, что в общем случае вращательная динамика имеет ряд специфических особенностей, не позволяющих использовать классический подход для ее описания. Указанная специфика имеет место как в случае свободной динамики молекулы, так и при взаимодействии с лазерным полем, и обусловлена, прежде всего, ненулевой шириной и быстрым распылением волнового пакета, а также квантовой интерференцией, проявляющейся наиболее сильно в области сильного ангармонизма потенциала.

Степень ангармонизма и «проникновение» квантового волнового пакета в область классически запрещенного движения приводят к различию квантовой и классической картин даже в случае моделирования классического движения с помощью ансамбля частиц. При этом возникает вопрос о возможности формирования классического ансамбля частиц, аде-

кватно моделирующего квантовое состояние системы.

Найден лишь узкий диапазон интенсивностей лазерных импульсов и начальных условий задачи, при которых вращательная динамика в квантовом случае оказывается близка к классической. Необходимо достаточно сильное поле и резкое его включение, характерная начальная ширина волнового пакета (15), минимизирующая расплывание, и малые начальные отклонения волнового пакета от положения равновесия, обеспечивающие локализацию волнового пакета в области гармоничности потенциала практически в течение всего времени его динамики.

Для гетероядерных молекул обнаружен не имеющий классического аналога эффект разворота молекулярной оси на 180° вследствие туннелирования локализованного волнового пакета в эффективном потенциале, характеризующем взаимодействие молекулы с лазерным полем. Оценки характерных времен и вероятности туннелирования, полученные в квазиклассическом приближении, хорошо согласуются с результатами численных расчетов для тех же условий. Численно смоделирована возможность туннельной переориентации молекулярной оси с вероятностью, приблизительно равной 50%. Поскольку этот процесс эффективно реализуется в достаточно слабых полях, его, по-видимому, нетрудно наблюдать экспериментально. В частности, для молекулярного иона HD^+ в лазерном поле титан-сапфирового лазера с интенсивностью в диапазоне $5 \cdot 10^{12}$ – 10^{13} Вт/см² и длительностью около 200 фс ожидается туннельный разворот с вероятностью 10–20%. Отметим, что в таких полях характерное время вращательной динамики, не обусловленной туннельным механизмом, значительно превышает указанную длительность импульса.

Авторы выражают благодарность М. В. Федорову и А. М. Попову за полезные обсуждения и интерес к работе. Работа выполнена при поддержке РФФИ (проекты №№ 03-02-16234, 03-02-06170).

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Charron, A. Giusti-Suzor, and F. H. Mies, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 2815 (1995).
2. T. Seidemann, *J. Chem. Phys.* **103**, 7887 (1995).
3. А. И. Андришин, М. В. Федоров, *ЖЭТФ* **116**, 1551 (1999).
4. A. I. Andryushin and M. V. Fedorov, *Laser Phys.* **10**, 226 (2000).
5. T. Seideman, *J. Chem. Phys.* **115**, 5965 (2001).
6. M. S. Molodenskiy and O. V. Tikhonova, *Laser Phys.* **13**, 1205 (2003).
7. Е. А. Волкова, А. М. Попов, О. В. Тихонова, *ЖЭТФ* **124**, 781 (2003).
8. L. J. Frasinski, K. Codling, P. A. Hatherly et al., *Phys. Rev. Lett.* **58**, 2424 (1987).
9. J. H. Posthumus, J. Plumridge, L. J. Frasinski et al., *J. Phys. B* **31**, L985 (1998).
10. Ch. Ellert and P. B. Corkum, *Phys. Rev. A* **59**, R3170 (1999).
11. J. Larsen, K. Hald, N. Bjerre et al., *Phys. Rev. Lett.* **85**, 2470 (2000).
12. M. Tsubouchi, B. Whitaker, L. Wang et al., *Phys. Rev. Lett.* **86**, 4500 (2001).
13. L. Quaglia, M. Brewczyk, and C. Cornaggia, *Phys. Rev. A* **65**, 031404(R) (2002).
14. H. Stapelfeldt and T. Seideman, *Rev. Mod. Phys.* **75**, 543 (2003).
15. М. Ю. Емелин, М. Ю. Рябикин, А. М. Сергеев и др., *Письма в ЖЭТФ* **77**, 254 (2003).
16. B. Friedrich and D. Herschbach, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 4623 (1995).
17. L. Cai, J. Marango, and B. Friederich, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 775 (2001).
18. Б. А. Зон, Б. Г. Кацнельсон, *ЖЭТФ* **69**, 1166 (1975).
19. В. П. Макаров, М. В. Федоров, *ЖЭТФ* **70**, 1185 (1976).
20. Н. Б. Делоне, В. П. Крайнов, М. Е. Сухарев, *Труды ИОФ РАН* **57**, 27 (2000).
21. М. Е. Сухарев, В. П. Крайнов, *ЖЭТФ* **113**, 573 (1998).
22. M. E. Sukharev and V. P. Krainov, *J. Opt. Soc. Amer. B* **15**, 2201 (1998).
23. И. Ш. Авербух, Н. Ф. Перельман *УФН* **161**, № 7, 41 (1991).
24. I. Marzdi, F. Saif, I. Bialynicki-Birula et al., *Acta Phys. Slovaca* **48**, 323 (1998).
25. Д. И. Блохинцев, *Основы квантовой механики*, Гостехиздат, Москва (1949).
26. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Квантовая механика (нерелятивистская теория)*, Наука, Москва (1974).