

На правах рукописи

АМЕЛЬКИН Сергей Владимирович

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗБУЖДЕНИЯ КОЛЕБАНИЙ
И ДИССОЦИАЦИИ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ
ИНФРАКРАСНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ ПРИ ВОЗМУЩЕНИИ
ФЕРМИ - РЕЗОНАНСНЫХ СОСТОЯНИЙ**

**02.00.04 – физическая химия
(физико-математические науки)**

А в т о р е ф е р а т

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук**

Тюмень - 2006

Работа выполнена в Физическом институте им. П.Н.Лебедева Российской Академии наук и Тюменском филиале Института теоретической и прикладной механики им. С.А.Христиановича Сибирского отделения Российской Академии наук.

Научный руководитель доктор физико-математических наук,
профессор
Ораевский Анатолий Николаевич

Официальные оппоненты доктор физико-математических наук,
профессор
Аринштейн Эдуард Абрамович

доктор физико-математических наук
Макаров Александр Аркадьевич

Ведущая организация Институт химической кинетики
и горения СО РАН

Защита состоится 14 декабря 2006 г. в 15 час. 00 мин. на заседании диссертационного совета К212.274.04 при Тюменском государственном университете по адресу: 625003, г. Тюмень, ул. Перекопская, 15А, ТюмГУ.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Тюменского государственного университета.

Автореферат разослан «10 ноября» 2006 г.

*Ученый секретарь
диссертационного совета,
к.х.н., доцент*

Т.П. Котова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Исследование взаимодействия многоатомных молекул с интенсивным инфракрасным (ИК) лазерным излучением с 70-х годов прошлого столетия стало быстро развивающимся направлением квантовой радиофизики, молекулярной спектроскопии и физической химии. Практический интерес к этой проблеме связан с изотопической селективностью бесстолкновительной многофотонной диссоциации (МФД) многоатомных молекул и с возможным нетепловым характером воздействия мощного лазерного излучения на химические реакции с участием колебательно-возбужденных молекул. Изучение процессов возбуждения и релаксации колебаний молекул в мощном инфракрасном поле приводит к постановке ряда общих задач теории взаимодействия излучения с многоуровневыми системами, нелинейной колебательной динамики и теории спектров эргодичных квантовых систем с небольшим числом степеней свободы. Развитие методов лазерной спектроскопии высокого разрешения, демонстрация принципиальной реализуемости межмодовой селективности многофотонного возбуждения (МФВ) и промышленное масштабирование технологии лазерного разделения изотопов стимулировали в настоящее время новый рост интереса к рассматриваемой проблеме.

Привлекательный способ управления параметрами и исследования процессов возбуждения колебаний и диссоциации многоатомных молекул мощным лазерным полем состоит в воздействии на спектральные и релаксационные характеристики молекул, в частности, при помещении молекул в постоянное внешнее (электрическое или магнитное) поле. Изучение МФВ и МФД многоатомных молекул в статических полях позволяет определить отдельные закономерности проявления спектра молекул при многофотонном поглощении излучения (МФП) и МФД, а также выявить факторы, имеющие основное значение для той или иной стадии процесса возбуждения молекул. С практической точки зрения использование внешнего возмущения позволяет найти дополнительные способы влияния на такие важные характеристики фотохимических процессов, как эффективность, селективность, распределение продуктов реакции или диссоциации по различным каналам и т.п.

Наряду с изучением процессов поглощения ИК излучения молекулами, для целей лазерной фотохимии актуально исследование и обратных процессов – излучения колебательно-возбужденных молекул и нелинейного преобразования излучения при возбуждении ферми-резонансных состояний.

Целью работы является анализ отдельных аспектов механизма возбуждения многоатомных молекул ИК лазерным полем в области квазиконтинуума колебательно-вращательных состояний; теоретическое исследование возмущения спектра квазиконтинуума колебательно-вращательных состояний многоатомных молекул в постоянном внешнем поле; анализ влияния возмущения спектра на процессы бесстолкновительного МФП и МФД; изучение особенностей формирования фотонного эхо при многочастотном возбуждении ферми-резонансных колебательных состояний и возможности применения эхо-спектроскопии как метода исследования влияния внешних полей на колебательно-вращательные спектры молекул.

Научная новизна работы состоит в следующем:

- исследована зависимость сечений оптических переходов в квазиконтинууме колебательно-вращательных состояний от параметра перекрытия - соотношения штарковской ширины лазерного поля и плотности эргодических состояний, и установлена возможность формирования переходного квазиконтинуума в узком интервале значений параметра перекрытия;

- исследовано возмущение плотной части колебательно-вращательного спектра простых многоатомных молекул в электрическом и магнитном полях, и изучены особенности перестройки спектра переходного квазиконтинуума;

- получены зависимости относительного увеличения средней поглощенной энергии и выхода многофотонной диссоциации от напряженности постоянного внешнего поля и плотности потока лазерного излучения;

- исследована динамика одно- и многофотонного возбуждения в электрическом поле состояний квантовой системы с регулярной матрицей оператора дипольного момента;

- изучены особенности формы сигналов фотонного эхо при многочастотном возбуждении ферми-резонансных колебательных уровней.

Практическая ценность. Практическая значимость полученных результатов состоит как в их возможном использовании для развития методов управления эффективностью и селективностью лазерных фотохимических процессов или лазерного разделения изотопов, так и в целях развития спектроскопии высоковозбужденных колебательно-вращательных состояний, получения новой информации о внутримолекулярной и столкновительной релаксации многоатомных молекул.

Достоверность результатов диссертации следует из того, что они основаны на общепринятых и подтвержденных экспериментальными данными представлениях об исследуемых процессах; проверены путем сравнения полученных уравнений и соотношений в предельных частных случаях с известными из литературы, качественного и количественного сопоставления выводов теоретических исследований с имеющимися результатами экспериментальных работ.

Апробация работы. Основные результаты, полученные в диссертационной работе, докладывались на научных семинарах по взаимодействию излучения с веществом (Физический институт им. П.Н.Лебедева АН СССР, 1981 – 1989гг.), на международной конференции по когерентной и нелинейной оптике (КИНО, Киев, 1981г.), на семинаре по нелинейной оптике С.А. Ахманова (Московский государственный университет, 1983), на IV Всесоюзном симпозиуме по лазерной химии (Звенигород, 1985г.), на научном семинаре Института неорганической химии СО РАН (2001г.)

Публикации. Основное содержание диссертации изложено в 6 работах, список которых приведен в конце автореферата.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, заключения и списка литературы. Объем диссертации составляет 220 страниц, включая 30 рисунков и список литературы из 192 наименований.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении показана актуальность темы исследования, отмечена научная новизна работы и кратко изложена структура диссертации.

В первой главе приведен обзор основных экспериментальных данных и теоретических моделей бесстолкновительного многофотонного возбуждения, диссоциации и внутримолекулярной колебательной релаксации

многоатомных молекул. Приведены основные результаты экспериментальных и теоретических работ по исследованию воздействия внешних статических полей на процессы МФВ, МФД и колебательно-вращательный спектр многоатомных молекул.

Во второй главе в § 2.1 и § 2.2 методом Вигнера получено кинетическое уравнение ИК МФВ квазиконтинуума состояний многоатомных молекул, учитывающее поправку первого приближения по параметру перекрытия – отношению штарковской ширины лазерного поля к характерному интервалу между возбуждаемыми в квазиконтинууме уровнями энергии. Установлено существование резкой границы квазиконтинуума, и возможность формирования переходного квазиконтинуума в узком интервале значений параметра перекрытия на границе квазиконтинуума. Показано, что для простых многоатомных молекул с числом атомов не более шести переходный квазиконтинуум колебательно-вращательных состояний может занимать область энергий порядка десятка и более инфракрасных фотонов.

В области выше порога формирования переходного квазиконтинуума учет конечности параметра перекрытия приводит к малой поправке к сечению переходов между резонансными полю состояниями квазиконтинуума, и для описания МФВ многоатомных молекул в квазиконтинууме в случае плавно меняющихся параметров зон справедливы кинетические уравнения

$$\frac{d\rho_n}{dt} = D_{n,n+1}\rho_{n+1} + D_{n,n-1}\rho_{n-1} - D_{n+1,n}\rho_n - D_{n-1,n}\rho_n, \quad (1)$$

$$D_{n,n'} = 2\pi E_l^2 \langle \mu^2 \rangle_{n,n'} g_n \chi_{n,n'},$$

где ρ_n – населенность n – ой резонансной полю зоны квазиконтинуума, $D_{n,n'}$ – кинетические коэффициенты, E_l – напряженность электрического поля лазерного поля, $\langle \mu^2 \rangle_{n,n'}$ – среднее значение квадрата дипольного момента для перехода между состояниями в окрестности резонансных уровней зон n и n' , g_n – плотность состояний в окрестности резонанса в зоне n . Поправочный множитель χ вычислялся численно из рекуррентных соотношений для ширин распада уровней в зонах. В первом приближении для него справедлива экспоненциальная аппроксимация

$$\chi_{n,n'} = 1 - 2 \exp(-K_{n,n'}^2), \quad K_{n,n'} = 2\pi g_n E_l \sqrt{\langle \mu^2 \rangle_{n,n'}}, \quad (2)$$

где $K_{n,n'}$ – параметры перекрытия состояний в зонах квазиконтинуума.

В § 2.3 для простых моделей приведены точные решения уравнений (1). Проведен анализ поведения основных экспериментально измеряемых величин – средней поглощенной в расчете на одну молекулу энергии $\bar{\epsilon}$ и выхода МФД, который определяется как доля продиссоциировавших молекул S_D , если пренебречь диссоциацией в течение лазерного импульса

$$\bar{\epsilon} = \Omega_l \sum_n n \rho_n(\tau_l),$$

$$S_D = \sum_{n=n_D} \rho_n(\tau_l),$$

где Ω_l – частота лазерного излучения, τ_l – длительность импульса излучения, n_D – номер зоны колебательных состояний, соответствующий границе диссоциации.

Установлено, что значения $\bar{\epsilon}$ и S_D зависят от двух величин – $\sigma_0\Phi$ и u , где σ_0 – сечение переходов без учета конечного значения параметра перекрытия ($K \gg 1$), Φ – поток лазерного излучения, $u = \pi g \tau_l^{-1}$. В области значений $\sigma_0\Phi \ll n_D$ имеет место очень слабый рост значения $\bar{\epsilon}$ с ростом величины u . С увеличением величины $\sigma_0\Phi$ зависимость средней поглощенной молекулами энергии $\bar{\epsilon}$ от величины u вдали от порога формирования квазиконтинуума практически исчезает. Выход МФД S_D более существенно зависит как от величины $\sigma_0\Phi$, так и от величины u . С ростом величины $\sigma_0\Phi$ значение u , при котором наступает насыщение выхода МФД как функции u , убывает. При малых потоках лазерного излучения средняя поглощаемая молекулами энергия с ростом величины u практически не меняется, в то время как выход МФД меняется существенно. В случае больших потоков лазерного излучения имеет место небольшой рост средней поглощенной молекулами энергии $\bar{\epsilon}$ в узкой области пороговых значений величины u , однако выход МФД меняется слабо.

Установленное поведение выхода МФД связано с тем, что он имеет мультипликативный характер (определяется произведением вероятностей переходов через все промежуточные состояния вплоть до границы диссоциации). Наиболее чувствителен к малому изменению параметров

спектра и возбуждающего излучения высокоэнергетический «хвост» функции распределения по зонам состояний, который и определяет выход МФД. Вблизи порога МФД, когда параметр перекрытия минимален и в области диссоционных состояний находится малая доля молекул, может иметь место заметная зависимость выхода МФД от величин $\sigma_0\Phi$ и u .

В § 2.4 показано, что вигнеровский ансамбль, к которому применяется процедура усреднения при выводе кинетического уравнения, образуют эргодические состояния квазиконтинуума. Предложен вероятностный подход к определению плотности эргодических состояний $g_{erg}(\epsilon)$, и в рамках этого подхода найдена зависимость $g_{erg}(\epsilon)$ от среднего уширения гармонических состояний многоатомной молекулы ангармоническими и колебательно-вращательными взаимодействиями. Величина среднего уширения вычислена для случая стохастического характера матрицы оператора ангармонических и колебательно-вращательных взаимодействий. Установлено, что слабое возмущение колебательно-вращательных состояний в области переходного квазиконтинуума вызывает существенный (десятки процентов) рост плотности эргодических состояний.

Третья глава посвящена исследованию возмущения постоянным внешним полем квантовых состояний плотной части колебательно-вращательного спектра (переходного квазиконтинуума) многоатомных молекул, изменения сечений переходов между состояниями квазиконтинуума и соответствующих параметров перекрытия.

В § 3.1 кратко обсуждаются основные источники и структура возмущения внешним полем колебательно-вращательных состояний квазиконтинуума многоатомных молекул. Рассматриваются различные подходы к решению задачи об изменении во внешнем поле средних характеристик «перекрытых» лазерным полем состояний переходного колебательно-вращательного квазиконтинуума. В рамках вероятностного подхода к определению плотности эргодических состояний и «золотого правила» Ферми получена зависимость плотности эргодических колебательно-вращательных состояний многоатомных молекул от напряженности электрического (магнитного) поля E

$$\frac{g_{erg}(\epsilon, E)}{g_{erg}(\epsilon, 0)} \approx 1 + A \frac{g(\epsilon)}{g_{erg}(\epsilon, 0)} \frac{E^2 \sum_i \langle |\mu^{(i)}(\epsilon)|^2 \rangle \bar{n}^{i-2}(\epsilon) g_{resE}^{(i)}(\epsilon)}{\sum_i \langle |X^{(i)}(\epsilon)|^2 \rangle \bar{n}^{i-2}(\epsilon) g_{res}^{(i)}(\epsilon)}, \quad (3)$$

где $g(\epsilon)$ – плотность всех состояний в окрестности энергии ϵ молекулы, индекс i относится к нелинейным членам i – го порядка в гамильтониане молекулы, X – константы ангармонизма, μ – производные в разложении дипольного момента в ряд по нормальным координатам q_k колебаний с частотой ω_k , \bar{n} – среднее число заполнения колебательных мод, $g_{res}^{(i)}(\epsilon)$ и $g_{resE}^{(i)}(\epsilon)$ – плотность исходных и индуцированных электрическим полем колебательно-вращательных резонансов i – го порядка соответственно, A – множитель порядка $10^{-2} \div 10^{-1}$.

В § 3.2 для определения изменения спектральных параметров колебательно-вращательного квазиконтинуума в электрическом поле E выполнено приведение полного гамильтониана молекулы в дипольном приближении (\mathbf{m} – вектор дипольного момента молекулы, p_i – импульсы)

$$H = H_0 - \mu E,$$

$$H_0 = \sum_{i=1}^s \omega_i \left(\frac{p_i^2}{2} + \frac{q_i^2}{2} \right) + \frac{1}{3!} \sum_{i,j,k=1}^s X_{ijk} q_i q_j q_k + \dots,$$

$$\mu_\sigma = \mu_\sigma^{(0)} + \sum_{i=1}^s \frac{\partial \mu_\sigma}{\partial q_i} q_i + \frac{1}{2!} \sum_{i,j=1}^s \frac{\partial^2 \mu_\sigma}{\partial q_i \partial q_j} q_i q_j + \dots$$

с помощью унитарного преобразования к исходному виду H_0 . Методами теории возмущений найдены перенормированные частоты и константы ангармонизма многоатомной молекулы, которые для кубического ангармонизма имеют вид

$$Y_{\sigma\sigma'\sigma''} = X_{\sigma\sigma'\sigma''} + Y_{\sigma\sigma'\sigma''}^{(1)} E + Y_{\sigma\sigma'\sigma''}^{(2)} E^2 + \dots$$

В случае стохастического характера механических и электрооптических параметров молекулы среднее уширение гармонических состояний с точностью до квадратичного по полю члена может быть представлено в виде

$$\bar{\Gamma}_v(\epsilon) \approx 2\pi \sum_i \bar{n}^{i-2} \left(\left\langle \left| X^{(i)}(\epsilon) \right|^2 \right\rangle_v g_{res}^{(i)}(\epsilon) + \left\langle \left| Y^{(1,i)}(\epsilon, \theta) \right|^2 \right\rangle_{vr} E^2 g_{resE}^{(i)}(\epsilon) \right), \quad (4)$$

где \mathbf{q} – углы между осями молекулы и направлением электрического поля, а усреднение величины $|Y_{\sigma\sigma'\sigma''}^2|$ ведется по всем колебательно-вращательным состояниям. Соотношение (4) в рамках вероятностного подхода к определению плотности эргодических состояний приводит к выражению (3) для возмущенной плотности эргодических состояний квазиконтинуума.

Параграф § 3.3 посвящен модельным задачам возмущения постоянным электрическим полем состояний плотной части колебательно-вращательного спектра (переходного квазиконтинуума). Спектральная задача сводится к решению уравнений теории возмущения для коэффициентов разложения c_k новых волновых функций по волновым функциям невозмущенного гамильтониана с собственными значениями ϵ_k .

Поставленная спектральная задача решалась при различных предположениях о структуре матрицы оператора дипольного момента молекулы: в случае регулярного характера элементов матрицы и в случае стохастического, нерегулярного изменения элементов матрицы от уровня к уровню в зоне. В простейшем случае регулярные элементы матрицы имеют вид

$$\mu_{k_n k'_n} = \mu_n \delta_{nn'} + \tilde{\mu}_{k_n k'_n} (1 - \delta_{nn'}), \quad (5)$$

где индекс n нумерует зону, $\delta_{nn'}$ – символ Кронекера.

Показано, что при любом изменении $\mu_n E$ только энергия одного из крайних состояний может сильно изменяться. Остальные собственные значения находятся между энергиями ϵ_{k_n} , определяющими положение асимптот. Для аппроксимации возмущения внутренних состояний зон получено аналитическое решение спектральной задачи в случае бесконечной эквидистантной зоны уровней. Проведен анализ поведения крайних состояний зон. Установлено, что для зон уровней с регулярными (коррелированными) значениями матричных элементов оператора дипольного момента сдвиг уровней и интервал перемешивания состояний во внешнем поле насыщаются, и в пределе имеют величину порядка g_{resE}^{-1} . Увеличение среднего уширения гармонических состояний и плотности эргодических состояний пропорционально квадрату напряженности постоянного электрического поля и насыщается в поле $E \geq \langle \mu^2 \rangle^{-1/2} g_{resE}^{-1}$.

Для решения спектральной задачи в случае нерегулярной, сложной матрицы оператора дипольного момента использовался статистический подход, основанный на методе Вигнера усреднения по формальному ансамблю. В работе применялись уравнения нестационарной теории возмущений

$$i \frac{\partial \psi_{k_n}}{\partial t} = \varepsilon_{k_n} \psi_{k_n} + E \sum_{k'_n} \mu_{k_n k'_n} \psi_{k'_n} \quad (6)$$

при выборе гауссовой функции распределения величин матричных элементов оператора дипольного момента

$$W(\mu_{k_n, k'_n}) = \left(\pi \langle \mu^2 \rangle \right)^{-1/2} \exp\left(-\mu_{k_n, k'_n}^2 / \langle \mu^2 \rangle \right). \quad (7)$$

Для Фурье – образа $\psi_l(\omega)$ с помощью техники суммирования диаграмм и выделения диаграмм, дающих при усреднении с функцией распределения (7) ненулевой вклад, было получено соотношение

$$\psi_l(\omega) = \left(\omega - \varepsilon_l - \langle \mu^2 \rangle E^2 \sum_{l' \neq l} \psi_{l'}(\omega) \right)^{-1}, \quad (8)$$

где $\psi_{l'}(\omega)$ – Фурье - образ $\psi_{l'}(\omega)$ при отбрасывании из спектра состояния l . Полюсы $\psi_l(\omega)$ определяют новый набор энергетических уровней $\{\varepsilon_m\}$. Квадраты модулей коэффициентов $|c_{lm}|^2$ стационарной теории возмущений связаны с функцией $\psi_l(\omega)$ выражением

$$|c_{lm}|^2 = \lim_{\lambda \rightarrow 0} \text{Im}(\lambda \cdot \psi_l(\varepsilon_m - i\lambda)).$$

Возмущение спектра и зависимость коэффициентов разложения по невозмущенным волновым функциям $|c_{lm}|^2$ от напряженности электрического поля анализировались в два этапа. На первом этапе исследовалось качественное поведение спектра и значений $|c_{lm}|^2$ при условии $\langle \mu^2 \rangle^{1/2} E > \alpha$, где α – характерный интервал между невозмущенными уровнями зоны, исходя из формального представления $\psi_l(\omega)$ в виде «лестничного» ряда по функциям ψ понижающейся размерности. Рост возмущения приводит к расталкиванию уровней и асимптотически к полному перемешиванию

состояний зоны. В пределе $\langle \mu^2 \rangle^{1/2} E \gg \Gamma(0)$, где $\Gamma(0)$ – исходная ширина зоны, найден спектр состояний зоны.

На втором этапе проводилось численное исследование решений уравнений (8). С целью тестирования используемого метода усреднения и получения точных решений новый спектр зоны и значения $|c_{3m}|^2$ находились численно с помощью программы вычисления собственных векторов и собственных значений эрмитовой матрицы с недиагональными элементами, задаваемыми генератором случайных гауссовых величин. Для эквидистантной зоны из 20 уровней отдельная реализация спектра и значений квадратов модулей коэффициентов разложения (рис. 1) хорошо описывается сглаженной кривой, получаемой из решения уравнения (8).

В целом, для зоны уровней со стохастическим, эргодическим поведением матричных элементов оператора дипольного момента сдвиг уровней и интервал перемешивания состояний во внешнем поле не ограничены. При сильном расталкивании уровней $\left(\langle \mu^2 \rangle^{1/2} E \gg \sqrt{\Gamma_v / g_{resE}} \right)$ интервал перемешивания и увеличение среднего уширения гармонических состояний пропорциональны величине напряженности внешнего поля. Плотность эргодических состояний при этом практически не изменяется в силу убывания как E^{-1} плотности связанных внешним полем состояний зоны. При слабом расталкивании уровней $\left(\langle \mu^2 \rangle^{1/2} E \ll \sqrt{\Gamma_v / g_{resE}} \right)$ увеличение среднего уширения гармонических состояний и плотности эргодических состояний пропорционально величине квадрата напряженности постоянного электрического поля.

В общем случае нерегулярной матрицы оператора дипольного момента с остаточной корреляцией ее элементов поведение системы с ростом напряженности внешнего поля меняется от характерного для зоны уровней со стохастическим, случайным взаимодействием до контролируемого медленным, ограниченным сдвигом уровней спектра. Предельное поведение роста среднего уширения гармонических состояний и плотности эргодических состояний в этом случае описывается зависимостью от внешнего поля вида $E^2 / (E_\infty^2 + E^2)$, где E_∞ – величина напряженности поля, насыщающего возмущение спектра колебательно-вращательных состояний.

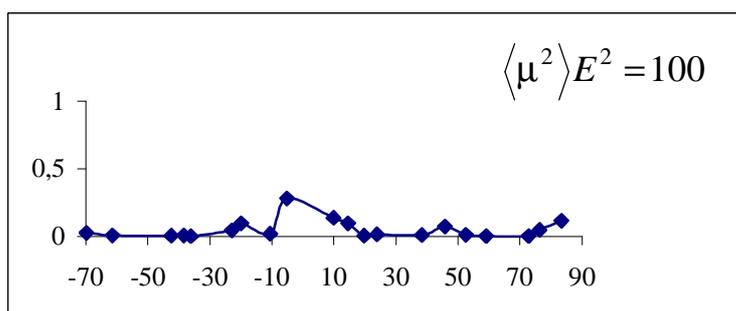
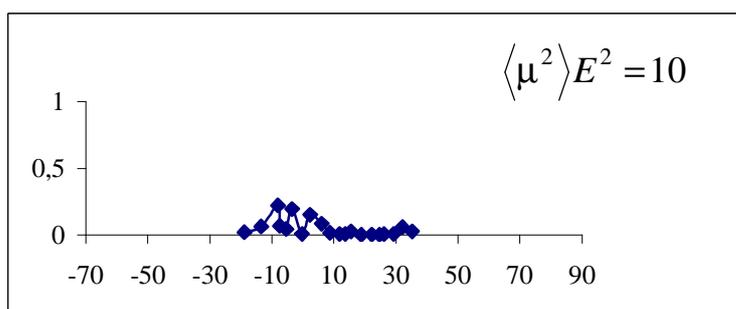
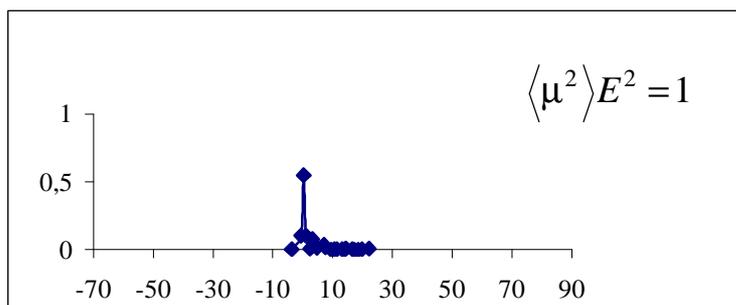
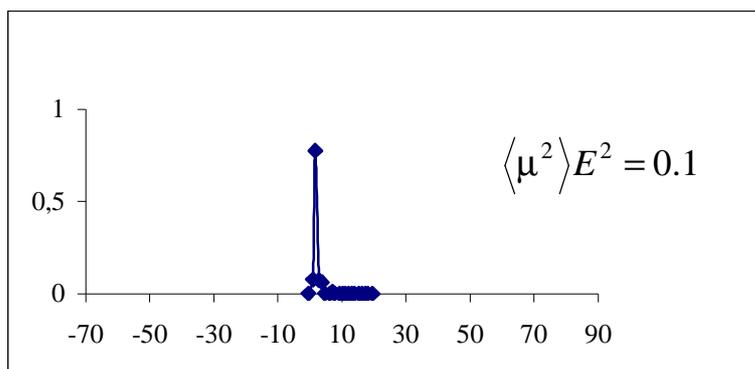


Рис. 1. Эволюция спектра зоны и значения коэффициента $|c_{3m}|^2$ при различных величинах параметра возмущения для отдельной реализации случайной (гауссовой) матрицы оператора дипольного момента.

В четвертой главе на основе рассмотренного во второй главе кинетического уравнения и полученных в третьей главе результатов по возмущению спектра переходного квазиконтинуума проведен анализ изменения параметров МФП и МФД многоатомных молекул в слабом электрическом ($E < 100$ кВ/см) и слабом магнитном ($B < 100$ кГс) поле.

В § 4.1 главы получены зависимости относительного увеличения средней поглощенной за импульс энергии и выхода МФД от величины внешнего возмущающего поля и потока лазерного излучения при различных видах распределения молекул по колебательным уровням и экспоненциальной аппроксимации параметра χ . Для плотности эргодических состояний при слабом расталкивании уровней использовано соотношение (3) и вытекающее из него выражение $g_{erg}(E) \approx g_{erg}(0)(1 + \beta E^2)$, где параметр $\beta \sim 10^{-2} \div 10^{-1}$ см²/кВ².

Относительное увеличение во внешнем поле средней поглощенной энергии составляет не более $5 \div 10$ % и быстро уменьшается с ростом величины плотности потока лазерного излучения. Относительное увеличение во внешнем поле выхода МФД может достигать в пределе насыщения высоких значений в зависимости от величины потока лазерного излучения и начальной плотности эргодических состояний. С дальнейшим ростом потока лазерного излучения относительное увеличение выхода МФД $R = S_D(E)/S_D(0)$ быстро уменьшается (рис. 2), так что регистрируемый эффект существует в узкой области значений потока лазерного излучения на пороге МФД. При значениях напряженности электрического поля ниже насыщающего эффект значения E_{cr} зависимость относительного увеличения выхода МФД от квадрата напряженности поля хорошо аппроксимируется линейной зависимостью. С использованием результатов проведенных в § 2.2 численных расчетов параметра χ показано, что излом зависимости при переходе от возрастания $R(E)$ к насыщению (рис. 3) свидетельствует о прохождении порога формирования квазиконтинуума. Гладкий характер зависимости при переходе от возрастания $R(E)$ к насыщению отвечает насыщению перестройки возмущаемого полем спектра колебательно-вращательных состояний за счет остаточной корреляции матрицы оператора дипольного момента молекулы.

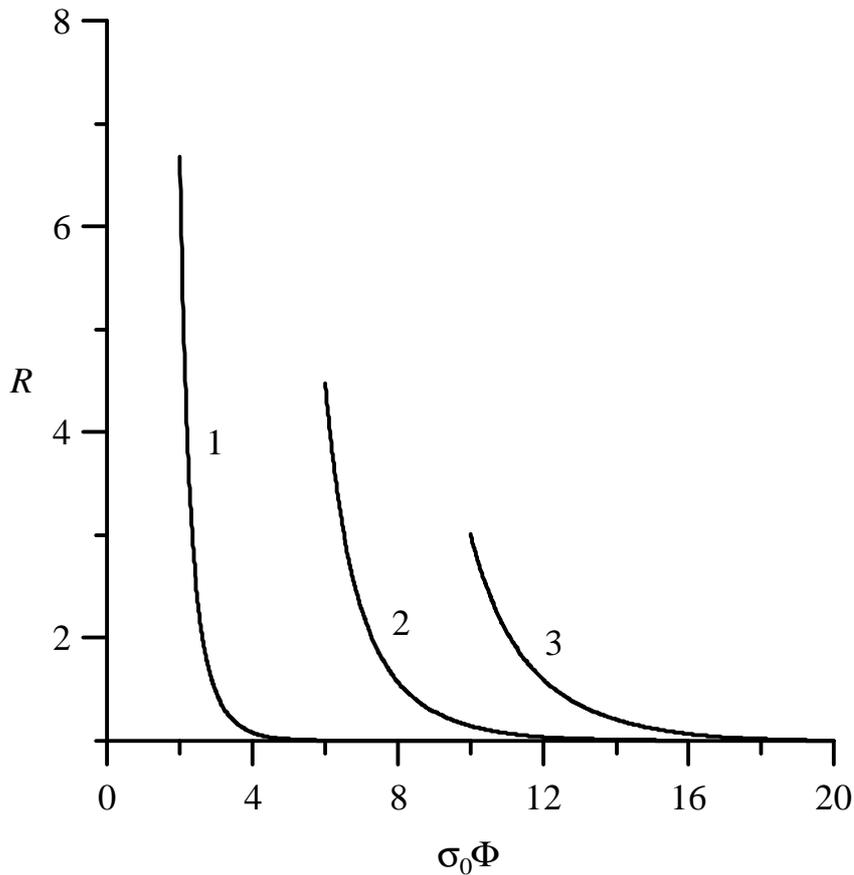


Рис. 2. Зависимость от потока лазерного излучения предельного ($E \gg E_{cr}$) относительного увеличения во внешнем электрическом поле выхода многофотонной диссоциации в случае пуассоновского распределения молекул по колебательным уровням при различных начальных значениях параметра u ($1 - u_0 = 1.5$; $2 - u_0 = 0.5$; $3 - u_0 = 0.3$; $n_D = 20$).

В § 4.2 главы исследуются динамические задачи возбуждения системы, состоящей из основного уровня и M групп уровней (зон), в случае полностью регулярных матричных элементов оператора $\hat{\mu}$ молекулы. Уравнения для амплитуд вероятностей $\psi(t)$ в резонансном приближении представлены следующим образом (\hbar – постоянная Планка)

$$\begin{aligned}
 i \frac{\partial \psi_{k_n}}{\partial t} &= \Delta_{k_n} \psi_{k_n} + f_{n+1} Q_{n+1} + f_{n-1} Q_{n-1} + r_n Q_n, \\
 i \frac{\partial \psi_0}{\partial t} &= f_0 Q_1, \quad Q_n = \sum_{l_n} \psi_{l_n}, \quad f_{n\pm 1} = \mu_{n,n\pm 1} E_l / 2\hbar, \\
 r_n &= \mu_n E / \hbar, \quad \Delta_{k_n} = \hbar^{-1} \epsilon_{k_n} - n\Omega_l - r_n, \quad \psi_{k_n}(0) = \delta_{n0}.
 \end{aligned} \tag{9}$$

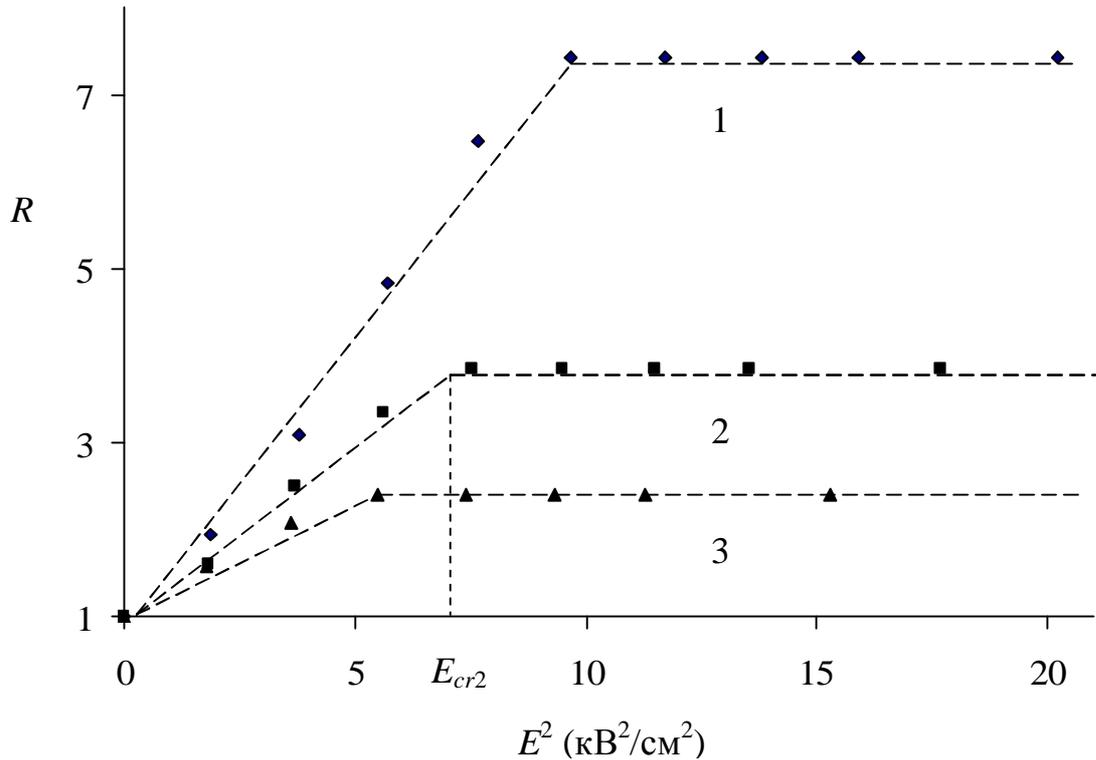


Рис. 3. Относительное увеличение во внешнем электрическом поле выхода многофотонной диссоциации в случае пуассоновского распределения молекул по колебательным уровням при выполнении условия $E_{cr} \ll E_{\infty}$ по результатам численных расчетов. Исходное значение параметра перекрытия: 1 – $K(0) = 2.7$; 2 – $K(0) = 2.75$; 3 – $K(0) = 2.8$. Значения параметров задачи: $\beta = 0.02$ см²/кВ², $\sigma_0\Phi = 6$, $n_D = 20$.

В случае системы «уровень-зона» ($M = 1$) с бесконечным эквидистантным спектром получено точное решение задачи (9). Проведено исследование в случае зоны из N уровней и получены приближенные решения задачи при условии слабого поля и резонанса в центр зоны (нет влияния краев зоны) или сильного поля, когда структура спектра зоны не имеет значения. Исследование задачи при $M \gg 1$ выполнено в предельном случае $M = \infty$ для не зависящих от номера зоны параметров. На временах $(N\alpha)^{-1} \ll t \ll \alpha^{-1}$ получено приближенное решение для заселенности основного состояния.

Выполненными расчетами показано, что действие внешнего поля в случае полностью регулярной матрицы оператора дипольного момента приводит к противоположному результату – торможению многофотонного возбуждения и диссоциации многоатомных молекул. В отличие от случая

«уровень-зона» для многозонной системы эффективность торможения полем многофотонного поглощения определяется соотношением напряженностей постоянного электрического E и лазерного полей E_l и слабо зависит от плотности уровней в зонах. Дана интерпретация отличия эффекта торможения поглощения внешним полем для многозонной системы от системы «уровень-зона» на основе явления перемешивания внутризонных состояний при многофотонных процессах.

В § 4.3 проведено сравнение результатов теоретического анализа с экспериментальными данными и показана адекватность предложенной модели переходного квазиконтинуума. Экспериментальные зависимости между основными величинами как качественно, так по существу и количественно соответствуют полученным теоретическим зависимостям. Характер этих зависимостей свидетельствует о том, что во внешнем постоянном поле происходит перестройка переходного квазиконтинуума состояний в истинный квазиконтинуум. Резкий характер перехода в узкой области значений напряженности внешнего поля подтверждает пороговый характер формирования квазиконтинуума.

В пятой главе исследовано фотонное эхо при многочастотном возбуждении ферми-резонансных колебаний многоатомных молекул.

В § 5.1 приведены основные уравнения и метод расчета сигналов фотонного эха при многочастотном возбуждении ферми-резонансных колебательных уровней. В отличие от традиционного подхода к расчету сигналов фотонного эха в многоуровневых системах, в диссертации в явном виде выделено взаимодействие между $N+1$ ферми-резонансными колебаниями, что позволяет использовать методы и результаты вычислений для возмущенных или индуцированных внешним полем резонансов Ферми. Вычисления проведены для бесстолкновительного возбуждения колебаний излучением в рамках $N + 2$ -уровневой схемы для выделенной вращательной полосы.

Уравнение для матрицы плотности решается в базисе невозмущенного взаимодействием гамильтониана. Пространство базисных функций распадается на ряд инвариантных по отношению к полному гамильтониану подпространств и матрица плотности приводима. В диссертационной работе

рассматривается случай, когда в данный промежуток времени через среду проходит импульс поля, резонансного переходу только одной колебательной моды q , и пространство базисных функций распадается на $2^N - 1$ инвариантных подпространств: одно четырехмерное и $2^N - 2$ двумерных. Для двумерных подпространств матрица плотности принимает вид прямого произведения матриц плотности независимых двухуровневых систем.

Решение уравнений проведено в пренебрежении обратным влиянием среды на возбуждающие световые импульсы. Рассматриваются линейно поляризованные импульсы возбуждающего излучения прямоугольной формы, распространяющиеся вдоль выделенной оси z . После выделения быстроосциллирующих множителей и перехода с помощью унитарного преобразования к медленно меняющейся матрице плотности σ в системе координат молекулы, решение уравнения записывается в виде

$$\sigma = \exp(-i S^{(q)} t) \sigma(0) \exp(i S^{(q)} t).$$

где $S^{(q)}(v)$ – преобразованный гамильтониан системы, зависящий от z -компоненты скорости молекулы v . Таким образом, задача сводится к вычислению оператора эволюции молекулы. Используя свойство приводимости матрицы плотности, достаточно найти действие оператора эволюции в каждом из инвариантных подпространств базиса.

С учетом малой размерности подпространств оператор эволюции представлялся в виде полинома по степеням оператора $S^{(q)}$

$$\exp(i S^{(q)} t) = \sum_{k=0}^K \phi_{kK}^{(q)}(t) (i S^{(q)})^k, \quad (10)$$

где $K=1$ для двумерных подпространств и $K=3$ для четырехмерного подпространства базиса. В §5.1 приведены явные выражения для коэффициентов разложения $\phi_{kK}^{(q)}(t)$. Полученные соотношения позволяют рассчитывать эволюцию матрицы плотности молекулы для любой последовательности прямоугольных импульсов возбуждающего излучения и, следовательно, находить макроскопическую поляризацию среды, определяющую формирование сигналов фотонного эха.

Далее в § 5.1 приведен анализ возможных вариантов формирования фотонного эха на ферми-резонансных колебательных уровнях молекул. Дана

физическая интерпретация генерации фотонного эха при многочастотном возбуждении связанных взаимодействием молекулярных колебаний. Для определения минимального числа импульсов, необходимых для наблюдения многочастотного фотонного эха, используется свойство инвариантности нелинейной части гамильтониана молекулы по отношению к преобразованию Галилея. В результате показано, что для формирования эха на частоте $\omega_m (m \neq 0)$ достаточно N импульсов с частотами $\omega_k (k \neq m)$. Для формирования эха на частоте основного колебания $\omega_0 (m = 0)$ необходимо предварительно обратить доплеровскую фазу одного из возбуждаемых колебаний, поэтому требуется $N + 1$ импульс.

В § 5.2 с использованием соотношений (10) проведено исследование фотонного эха с генерацией суммарной частоты в случае резонанса Ферми третьего порядка для последовательности из трех возбуждающих световых импульсов: двух импульсов с частотой $\Omega_1 = \omega_1$ через интервал τ_1 и импульса с частотой $\Omega_2 \approx \omega_2$ через интервал τ_2 ($\tau_2 < \tau_1$). Рассмотрено формирование и форма сигналов фотонного эха на частоте Ω_0 , близкой к частоте ω_0 основного типа колебаний молекулы ($\omega_0 \approx \omega_1 + \omega_2$).

Анализ условий формирования и формы сигналов фотонного эха на частоте Ω_0 выполнен для двух предельных случаев: 1) длительность третьего импульса T_2 много меньше обратной доплеровской ширины $\Delta\omega_{D2}^{-1}$ возбуждаемого перехода (случай узкой линии); 2) длительность третьего импульса $T_2 = \infty$. В последнем случае эхо формируется на квазиэнергетических состояниях движущихся молекул.

Установлено, что в первом случае в момент времени

$$t_{se} = z/c + T_2 + (\Omega_1 / \Omega_0)(\tau_1 - \tau_2)$$

после прохождения второго импульса в точке z среды возникает импульс эха, имеющий гауссову форму с шириной порядка $\Delta\omega_{D0}^{-1}$ и состоящий из двух сдвинутых по частоте на величину $(\omega_2 - \Omega_2)/2$ компонент, одна из которых содержит сигнал квантовых биений между ферми - резонансными состояниями. При $\Omega_2 \neq \omega_2$ возникает фазовая модуляция эхо-сигнала.

Во втором случае найдено, что, при слабой зависимости модуляционных частот от скорости молекул v , импульс эха на частоте Ω_0 возникает в точке z среды в момент времени

$$t_{se} = z/c + (2\Omega_1/\Omega_2)(\tau_1 - \tau_2).$$

Возбуждение группы состояний в ферми-мультиплете соответствует более сложной периодической модуляции эхо-сигнала, а быстрое затухание эхо-сигнала свидетельствует о формировании свойств квазиконтинуума у возбуждаемых состояний плотной части спектра. Это свойство фотонного эха на ферми-резонансных колебательных состояниях может использоваться для наблюдения трансформации переходного квазиконтинуума простых многоатомных молекул в истинный квазиконтинуум во внешних полях.

В заключении сформулированы основные результаты и выводы.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. На границе квазиконтинуума многоатомных молекул возможно формирование переходного квазиконтинуума колебательно-вращательных состояний в узком интервале значений параметра перекрытия – отношения штарковской ширины лазерного поля к характерному частотному интервалу между оптически возбуждаемыми эргодическими состояниями. Для простых многоатомных молекул с числом атомов не более шести переходный квазиконтинуум может занимать область энергий порядка десяти и более инфракрасных фотонов.

2. Действие слабого внешнего поля (электрического или магнитного) на процессы многофотонного поглощения и многофотонной диссоциации простых многоатомных молекул обусловлено возмущением плотной части колебательно-вращательного спектра (переходного квазиконтинуума) за счет эффектов электрооптического (магнитооптического) ангармонизма и колебательно-вращательного взаимодействия.

3. Возмущение электрическим полем квазиконтинуума состояний определяется статистическими свойствами матрицы оператора $\hat{\mu}$ дипольного момента молекулы. В случае регулярных элементов матрицы оператора $\hat{\mu}$ сдвиг уровней и интервал перемешивания состояний насыщаются, а для уровней со стохастическим поведением матрицы оператора $\hat{\mu}$ не ограничены.

В общем случае нерегулярной матрицы оператора $\hat{\mu}$ с остаточной корреляцией элементов поведение системы с ростом напряженности электрического поля меняется от характерного для уровней со стохастическим взаимодействием до контролируемого медленным, ограниченным сдвигом уровней спектра.

4. Чувствительность выхода многофотонной диссоциации к действию слабых внешних полей обусловлена резким ростом сечения переходов в узком интервале значений параметра перекрытия при прохождении порога формирования квазиконтинуума, сильно нелинейной зависимостью плотности эргодических состояний от среднего уширения гармонических состояний и мультипликативным характером зависимости населенности диссоционных состояний молекул от сечений большого числа последовательных переходов в квазиконтинууме.

5. Наблюдаемые экспериментально для простых многоатомных молекул универсальные эффекты внешних полей – линейный по величине квадрата напряженности внешнего поля рост относительного увеличения выхода многофотонной диссоциации, его насыщение и быстрое уменьшение с увеличением интенсивности возбуждающего лазерного излучения, отсутствие поляризационных эффектов – обусловлены прохождением пороговой области формирования квазиконтинуума. Резкий характер перехода от роста к насыщению выхода многофотонной диссоциации в узком интервале значений напряженности постоянного внешнего поля подтверждает общепринятую концепцию четкой границы квазиконтинуума больших многоатомных молекул.

6. В случае регулярной матрицы оператора $\hat{\mu}$ дипольного момента для всей совокупности состояний квазиконтинуума внешнее поле приводит к торможению многофотонного возбуждения молекул. Эффективность торможения различна для системы «уровень – зона» и многозонной системы.

7. Форма сигналов фотонного эха при многочастотном возбуждении ферми-резонансных колебательных состояний существенно зависит от параметров ферми-мультиплета и условий возбуждения, так что ее особенности могут быть использованы для исследования возмущения колебательно-вращательных состояний многоатомных молекул постоянным внешним полем.

По теме диссертации опубликованы следующие работы

1. Амелькин С.В. Параметрическое возбуждение колебаний молекул и лазерохимические реакции / С.В. Амелькин, А.Н. Ораевский // Изв. АН СССР, сер. Физическая. - 1981. - Т. 45. - № 6. - С. 1007 - 1017.
2. Амелькин С.В. Генерация когерентного излучения с помощью параметрического возбуждения молекулярных колебаний / С.В. Амелькин, А.Н. Ораевский // Квантовая электроника. - 1981. - Т. 8. - № 9. - С. 2061 - 2063.
3. Амелькин С.В. Фотонное эхо на ферми - резонансных колебательных уровнях молекул / С.В. Амелькин, А.Н. Ораевский // Квантовая электроника. - 1983. - Т. 10. - № 8. - С. 1651 - 1659.
4. Амелькин С.В. Электрооптический ангармонизм и ИК многофотонное возбуждение колебаний молекул / С.В. Амелькин, А.Н. Ораевский // Краткие сообщения по физике ФИАН. - 1985. - № 1. - С. 15 - 18.
5. Амелькин С.В. Радиационное возбуждение колебаний молекул в электрическом и магнитном полях / С.В. Амелькин, А.И. Сапожников // Тезисы докладов IV Всесоюзного симпозиума по лазерной химии, Звенигород. 1985. - С. 12.
6. Амелькин С.В. Многофотонное возбуждение колебаний молекул в электрическом поле / С.В. Амелькин, А.Н. Ораевский / Резонансное взаимодействие излучения с веществом / Под ред. Н.Г. Басова // Труды ФИАН. - 1988. - Т. 187. - С. 178 - 201.