

УДК 537.868

О. СИЛЬД, М. РОЗМАН

ВРАЩЕНИЕ ЛИНЕЙНОЙ МОЛЕКУЛЫ В СИЛЬНОМ СВЕТОВОМ ПОЛЕ, РЕЗОНАНСНОМ С $\Sigma \leftrightarrow \Pi$ -ПЕРЕХОДОМ

(Представил В. Хижняков)

Перестройка ориентационного движения молекулы в сильном световом поле возможна по различным механизмам — через взаимодействие с полями, резонансными с электронными, колебательными и вращательными молекулярными переходами, а также через нерезонансные взаимодействия (см. напр., обзор [1]).

В [2] решалась задача вращения линейной молекулы в сильном линейно-поляризованном световом поле, резонансном с электронным переходом типа $\Sigma \leftrightarrow \Sigma$. Было показано, как в результате динамического эффекта Штарка ориентационное движение молекулы приобретает характер двумерной либрации оси молекулы около направления поляризации света. Представляет интерес также изучить ориентационное движение молекул в сильных световых полях, резонансных с электронными переходами другого типа. В данной работе решается задача вращения линейной молекулы в световом поле, резонансном с $\Sigma \leftrightarrow \Pi$ -переходом.

1. Рассмотрим линейную молекулу в z -поляризованном монохроматическом световом поле частоты Ω . Предполагаем, что частота Ω близка к частоте ω_0 электронного перехода типа $\Sigma \leftrightarrow \Pi$ с дипольным моментом, направленным поперечно оси молекулы.

Вращательные гамильтонианы равны

$$H(\Sigma) = B^0(\hat{J} - \hat{L})^2; \quad H(\Pi) = B^1(\hat{J} - \hat{L})^2, \quad (1)$$

где \hat{J} — оператор полного углового момента молекулы, \hat{L} — оператор электронного углового момента; $\hbar = 1$. Взаимодействие с колебаниями не рассматривается. Электронные состояния считаются синглетными (спин $S=0$).

В синглетных электронных состояниях вращательная энергия приблизительно равна

$$E_J^{|\Lambda|} = B^{|\Lambda|} [J(J+1) - \Lambda^2], \quad (2)$$

где J и Λ — соответственно квантовые числа полного углового момента и проекции электронного углового момента на ось молекулы ($\Lambda=0$ в состоянии Σ и $\Lambda=\pm 1$ в состоянии Π).

Электронно-вращательные волновые функции состояния Σ обозначим как

$$|\Sigma JM\rangle = |\Sigma\rangle |JM\rangle, \quad (3a)$$

где $|JM\rangle$ собственные функции \hat{J}^2 и z -проекции \hat{J}_z : $\hat{J}^2|JM\rangle = J(J+1)|JM\rangle$; $\hat{J}_z|JM\rangle = M|JM\rangle$; $J=0, 1, 2, \dots$; $M=-J, -J+1, \dots, +J$. $|JM\rangle$ являются сферическими функциями.

Электронно-вращательные волновые функции состояния Π обозначим как

$$|\Pi J' M'\rangle = |\Pi\rangle |J' M'\rangle; \quad J'=1, 2, 3, \dots; \quad M'=-J', -J'+1, \dots, +J', \quad (36)$$

где $|J' M'\rangle$ собственные функции \hat{J}^2 и J_z , являющиеся здесь т. н. неполными функциями Вигнера (см., напр., [3]). Световое поле моделируется одной z -поляризованной модой, квантовое состояние которой обозначено как $|N\rangle$, где N — число фотонов в моде.

Используя приближение вращающейся волны, гамильтониан системы молекулы и светового поля в базисе $\{\dots |\Sigma\rangle |N\rangle, |\Pi_+\rangle |N-1\rangle, |\Pi_-\rangle |N-1\rangle, |\Sigma\rangle |N+1\rangle, |\Pi_+\rangle |N\rangle, \dots\}$ приобретает следующую матричную форму ($|\Pi_+\rangle$ и $|\Pi_-\rangle$ — компоненты вырожденного состояния Π с $\Lambda=+1$ и $\Lambda=-1$)

$$H = \begin{pmatrix} \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & H_{N-1} & 0 & 0 & \dots \\ \dots & 0 & H_N & 0 & \dots \\ \dots & 0 & 0 & H_{N+1} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix} \quad (4)$$

со следующими блоками на главной диагонали

$$H_N = \begin{pmatrix} H(\Sigma)+\Delta & V & V \\ V & H(\Pi)-\Delta & 0 \\ V & 0 & H(\Pi)-\Delta \end{pmatrix} \begin{matrix} |\Sigma\rangle |N\rangle \\ |\Pi_+\rangle |N-1\rangle \\ |\Pi_-\rangle |N-1\rangle \end{matrix} \quad (4a)$$

Здесь $\Delta = (\Omega - \omega_0)/2$; $V = -\vec{d} \cdot \vec{E}$ — оператор, описывающий взаимодействие молекулы со световым полем; \vec{d} — дипольный момент молекулы; \vec{E} — напряженность электрического поля.

Ориентация молекулярной системы координат $\xi\eta\zeta$ (ζ — ось, совпадающая с осью молекулы) в лабораторной системе xyz определяется тремя углами Эйлера α, β и γ , введенными здесь так, как, например, в [3, 4].

Если обозначить компоненты Π -состояния ξ - и η -симметрии через $|\Pi_\xi\rangle$ и $|\Pi_\eta\rangle$, тогда

$$|\Pi_+\rangle = -\frac{1}{\sqrt{2}} (|\Pi_\xi\rangle + i|\Pi_\eta\rangle); \quad |\Pi_-\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\Pi_\xi\rangle - i|\Pi_\eta\rangle).$$

Так как дипольный момент электронного перехода $\Sigma \leftrightarrow \Pi_\xi$ ($\Sigma \leftrightarrow \Pi_\eta$) направлен по ξ (по η), матричные элементы взаимодействия V равны

$$\begin{aligned} \langle N' | \langle \Pi_+ | \langle J' M' + 1 | V | JM \rangle | \Sigma \rangle | N \rangle &\sim \\ &\sim (\Gamma/\sqrt{2}) \delta_{N', N-1} \langle J' M' + 1 | \sin \beta | JM \rangle e^{i\gamma}, \end{aligned} \quad (5)$$

$$\begin{aligned} \langle N' | \langle \Pi_- | \langle J' M' - 1 | V | JM \rangle | \Sigma \rangle | N \rangle &\sim \\ &\sim (\Gamma/\sqrt{2}) \delta_{N', N-1} \langle J' M' - 1 | \sin \beta | JM \rangle e^{-i\gamma}, \end{aligned}$$

где $\Gamma = d\sqrt{N\Omega/2}$; $d = |\langle \Pi | \vec{d} | \Sigma \rangle|$ — величина дипольного момента электронного перехода $\Sigma \leftrightarrow \Pi$, направленного поперечно оси молекулы. Сама ось составляет угол β относительно z -оси лабораторной системы, тем самым и относительно вектора поляризации света. Неопределенность третьего угла Эйлера в случае линейной молекулы позволяет положить $\gamma = 0$.

Матричные элементы $\langle J'M' \pm 1 | \sin \beta | JM \rangle$ вычисляются как интегралы от функций Вигнера (см. [3]), поскольку

$$|JM\rangle = \sqrt{(2J+1)/4\pi} D_{M0}^J(\alpha\beta 0),$$

$$|J'M' \pm 1\rangle = \sqrt{(2J'+1)/4\pi} D_{M'\pm 1}^{J'}(\alpha\beta 0).$$

В результате матричный элемент равен

$$\begin{aligned} \langle J'M' \pm 1 | \sin \beta | JM \rangle = & \pm \delta_{J', J+1} \delta_{M'M} \sqrt{\frac{(J+2)[(J+1)^2 - M^2]}{(J+1)(2J+1)(2J+3)}} - \\ & - \delta_{J', J} \delta_{M'M} \frac{M}{\sqrt{J(J+1)}} \mp \delta_{J', J-1} \delta_{M'M} \sqrt{\frac{(J-1)[J^2 - M^2]}{J(2J+1)(2J-1)}}. \end{aligned} \quad (6)$$

Таким образом, z -поляризованное световое поле смешивает квантовые состояния $|\Sigma JM\rangle$ и $|\Pi J'M'\rangle$ с квантовыми числами $J'=J$, $J \pm 1$ и $M'=M$. Целесообразно дальше в Π -состоянии перейти к электронно-вращательным функциям

$$|\Pi J'M'S\rangle = (1/\sqrt{2}) (|\Pi_+\rangle |J'M'+1\rangle + |\Pi_-\rangle |J'M'-1\rangle), \quad (7)$$

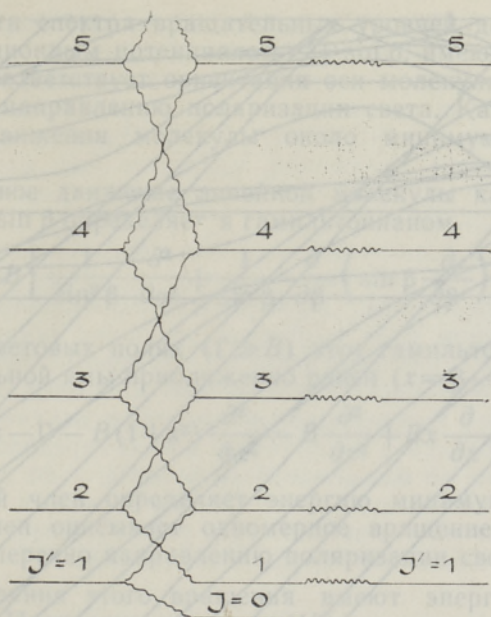
$$|\Pi J'M'D\rangle = (1/\sqrt{2}) (|\Pi_+\rangle |J'M'+1\rangle - |\Pi_-\rangle |J'M'-1\rangle).$$

Соответствующие матричные элементы взаимодействия V равны

$$\begin{aligned} \langle N' | \langle \Pi J'M'S | V | \Sigma JM \rangle | N \rangle & \sim -\Gamma \delta_{N', N-1} \delta_{J', J} \delta_{M'M} \frac{M}{\sqrt{J(J+1)}}, \\ \langle N' | \langle \Pi J'M'D | V | \Sigma JM \rangle | N \rangle & \sim \end{aligned} \quad (8)$$

$$\begin{aligned} & \sim \Gamma \delta_{N', N-1} \delta_{M'M} \left[\delta_{J', J+1} \sqrt{\frac{(J+2)[(J+1)^2 - M^2]}{(J+1)(2J+1)(2J+3)}} - \right. \\ & \left. - \delta_{J', J-1} \sqrt{\frac{(J-1)[J^2 - M^2]}{J(2J-1)(2J+1)}} \right]. \end{aligned}$$

Из схемы вращательных уровней и их взаимодействий в сильном световом поле (рис. 1) видно, что целесообразно выбрать базис матрицы энергии системы молекулы и светового поля в следующей последовательности: ... $|\Sigma JM\rangle |N\rangle$, $|\Pi JMS\rangle |N-1\rangle$, $|\Pi J+1MD\rangle |N-1\rangle$, $|\Sigma J+2M\rangle |N\rangle$, $|\Pi J+2MS\rangle |N-1\rangle$ В таком представлении матрица энергии будет пятидиагональна, собственные значения и собственные функции которой могут быть рассчитаны с любой желаемой точностью.



$$|\Pi J' M' D\rangle |N-1\rangle \quad |\Sigma J M\rangle |N\rangle \quad |\Pi J' M' S\rangle |N-1\rangle$$

Рис. 1. Схема вращательных уровней системы молекулы и светового поля при $B^0=B^1=B$ и $\Delta=-B/2$. Волнистые линии соединяют взаимодействующие по (8) уровни.

Фрагмент этой матрицы в базисе $|\Sigma 00\rangle |N\rangle$, $|\Pi 00S\rangle |N-1\rangle$, $|\Pi 10D\rangle |N-1\rangle$, $|\Sigma 20\rangle |N\rangle \dots$ следующий:

$$\begin{pmatrix} E_0^0 + \Delta & 0 & \Gamma \sqrt{\frac{1 \cdot 2}{1 \cdot 3}} & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & E_0^1 - \Delta & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ \Gamma \sqrt{\frac{1 \cdot 2}{1 \cdot 3}} & 0 & E_1^1 - \Delta & -\Gamma \sqrt{\frac{1 \cdot 2}{3 \cdot 5}} & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & -\Gamma \sqrt{\frac{1 \cdot 2}{3 \cdot 5}} & E_2^0 + \Delta & 0 & \Gamma \sqrt{\frac{3 \cdot 4}{5 \cdot 7}} & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & E_2^1 - \Delta & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \Gamma \sqrt{\frac{3 \cdot 4}{5 \cdot 7}} & 0 & E_3^1 - \Delta & \dots \end{pmatrix} \quad (9)$$

На рис. 2 представлены рассчитанные вращательные уровни, т. е. собственные значения матрицы энергии (9), в зависимости от величины взаимодействия молекулы со световым полем (от параметра Γ) в предположении $B^0=B^1=B$ и $\Delta=-B/2$.

2. Картины вращательных уровней в области сильных световых полей помогают понять адиабатические ориентационные потенциалы молекулы в вырожденном или квазивырожденном электронно-фотонном состоянии ($|\Sigma\rangle |N\rangle$, $|\Pi\rangle |N-1\rangle$). Гамильтонианом этого состояния является (4а). Потенциальная энергия гамильтониана (4а) диагонализуется в базисе следующих электронно-фотонных состояний

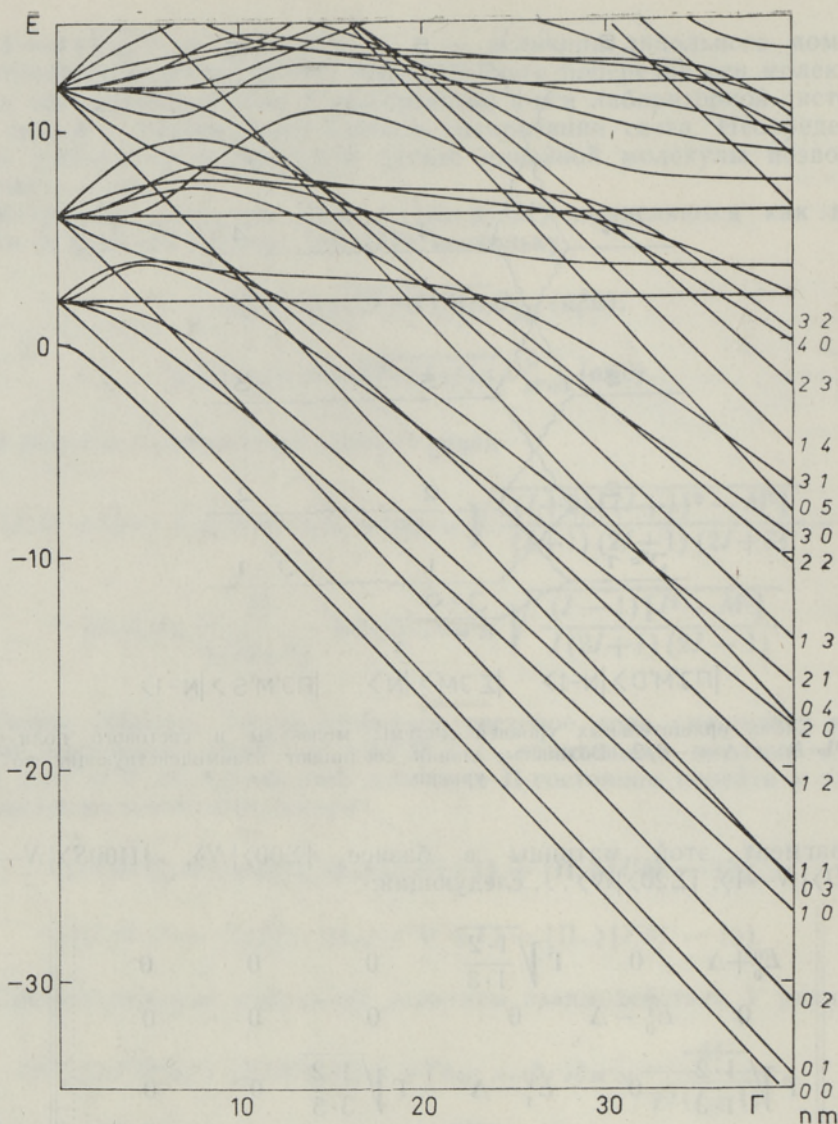


Рис. 2. Вращательные уровни молекулы в зависимости от величины взаимодействия молекулы с сильным световым полем; n и m обозначают квантовые числа либрационного колебания и свободного вращения молекулы в пределе сильного поля.

$$\begin{aligned}
 |1\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} |\Sigma\rangle |N\rangle + \frac{1}{2} |\Pi_+\rangle |N-1\rangle - \frac{1}{2} |\Pi_-\rangle |N-1\rangle, \\
 |2\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} |\Sigma\rangle |N\rangle - \frac{1}{2} |\Pi_+\rangle |N-1\rangle + \frac{1}{2} |\Pi_-\rangle |N-1\rangle, \quad (10) \\
 |3\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} |\Pi_+\rangle |N-1\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} |\Pi_-\rangle |N-1\rangle.
 \end{aligned}$$

Адиабатические потенциалы в состояниях (10) равны соответственно $\Gamma \sin \beta$, $-\Gamma \sin \beta$ и 0 (предполагая $\Delta=0$).

Нижняя часть спектра вращательных уровней должна быть определена ориентационным потенциалом $-\Gamma \sin \beta$, имеющим минимум при $\beta = \pi/2$, чему соответствует ориентация оси молекулы поперечно z -оси, т. е. поперечно направлению поляризации света. Каков характер ориентационного движения молекулы около минимума потенциальной ямы?

Ориентационное движение линейной молекулы как жесткого ротора в поле $-\Gamma \sin \beta$ определяется гамильтонианом

$$H_{\text{вращ}} = -B \left[\frac{1}{\sin^2 \beta} \frac{\partial^2}{\partial \alpha^2} + \frac{1}{\sin \beta} \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\sin \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \right) \right] - \Gamma \sin \beta. \quad (11)$$

В сильных световых полях ($\Gamma \gg B$) этот гамильтониан около минимума потенциальной ямы приближенно равен ($x = \beta - \pi/2$)

$$H_{\text{вращ}} \approx -\Gamma - B(1+x^2) \frac{\partial^2}{\partial \alpha^2} - B \frac{\partial^2}{\partial x^2} + Bx \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\Gamma}{2} x^2. \quad (12)$$

Здесь первый член определяет энергию минимума потенциальной ямы. Второй член описывает одномерное вращение оси молекулы в xy -плоскости поперечно направлению поляризации света (см. рис. 3, б).

Квантовые состояния этого вращения имеют энергии $\approx \overline{B(1+x^2)} m^2$ ($m=0, 1, 2, \dots$). Последние члены в (12) описывают одномерное либрационное колебание оси молекулы поперечно xy -плоскости с частотой $\approx \sqrt{2B\Gamma}$. Квантовые состояния либрационного колебания имеют энергии $\sqrt{2B\Gamma} (n+1/2)$ с $n=0, 1, 2, \dots$. На рис. 2 нижняя часть энергетического спектра действительно содержит серию эквидистантных уровней $n=0, 1, 2, \dots$ на расстояниях $\sqrt{2B\Gamma}$ друг от друга. Каждому уровню n соответствует свой спектр уровней свободного вращения $m=0, 1, 2, \dots$ с эффективной вращательной постоянной $\overline{B(1+x^2)}$, возрастающей с номером n , так как $\overline{x^2} = n+1/2$.

Итак, если световое поле, резонансное с $\Sigma \leftrightarrow \Sigma$ -переходом, способно ориентировать ось молекулы параллельно полю z , то резонансное с $\Sigma \leftrightarrow \Pi$ -переходом световое поле ориентирует ось молекулы поперечно полю. В первом случае происходит двумерная либрация оси молекулы около упомянутой ориентации, во втором — свободное вращение оси молекулы в плоскости, перпендикулярной направлению поляризации света, и одновременная либрация оси поперечно этой плоскости, как это схематически показано на рис. 3.

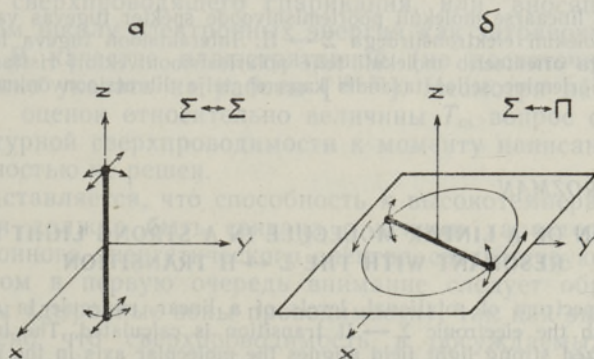


Рис. 3. Ориентационное движение линейной молекулы в сильном световом поле, резонансном с электронным переходом типа $\Sigma \leftrightarrow \Sigma$ (а) и типа $\Sigma \leftrightarrow \Pi$ (б). Поле поляризовано по оси z .

Отметим, что с помощью стационарного электрического поля можно ориентировать ось линейной (нецентросимметричной) молекулы только параллельно полю. Настройка лазерной частоты на разные резонансы молекулы позволяет, в принципе, по-разному ориентировать одну и ту же молекулу. Можно предполагать, что возможности лазерного управления ориентационным движением молекулы еще расширятся, если использовать наряду с линейно-поляризованным светом и световое поле круговой поляризации.

В [2] обсуждался возможный механизм лазерного охлаждения молекулярного вращения с помощью сильных лазерных импульсов, резонансных с $\Sigma \leftrightarrow \Sigma$ -переходом. Возможность охлаждения была связана с тем, что в лазерном поле свободное вращение заменяется заторможенным вращением, имеющим характер двумерных либраций при низких энергиях, причем расстояние между нижними энергетическими уровнями увеличится и происходит опустошение верхних уровней. Если лазерное поле находится в резонансе с $\Sigma \leftrightarrow \Pi$ -переходом, то вращение заторможено только по одной степени свободы, а по другой оно остается свободным. Так как расстояние между нижними энергетическими уровнями при этом не увеличится (см. рис. 2), лазерное охлаждение по упомянутому выше механизму здесь невозможно.

ЛИТЕРАТУРА

1. Браун П. А., Егоров Е. В., Мирошниченко Г. П. // Взаимодействие атомов и молекул с электромагнитным полем. Л., ЛГУ, 1987, 200—217.
2. Sild, O., Rozman, M., Hizhnyakov, V. // Opt. commun., 1985, 53, № 3, 173—178.
3. Браун П. А., Киселев А. А. Введение в теорию молекулярных спектров. Л., ЛГУ, 1983.
4. Давыдов А. С. Квантовая механика. М., Наука, 1973.

Институт физики
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
1/X 1987

O. SILD, M. ROZMAN

LINEAARSE MOLEKULI PÖÖRLEMINE SIIRDEGA $\Sigma \leftrightarrow \Pi$ RESONEERIVAS TUGEVAS VALGUSVÄLJAS

On arvutatud lineaarse molekuli pöörlemisnivoode spekter tugevas valgusväljas, kui väli resoneerib molekuli elektronsiirdega $\Sigma \leftrightarrow \Pi$. Interaktsioon tugeva lineaarpolariseeritud valgusväljaga orienteerib molekuli telje polarisatsioonivektori ristsandis. Molekuli telje vaba pöörlemine selles tasandis kaasneb telje libratsioonvõnkumisega tasandi suhtes.

O. SILD and M. ROZMAN

ROTATION OF A LINEAR MOLECULE IN A STRONG LIGHT FIELD RESONANT WITH THE $\Sigma \leftrightarrow \Pi$ TRANSITION

The energy spectrum of rotational levels of a linear molecule in a strong light field resonant with the electronic $\Sigma \leftrightarrow \Pi$ transition is calculated. The interaction with the linearly polarized strong light field aligns the molecular axis in the plane perpendicular to the light polarization vector. The free rotation of the molecular axis in this plane is accompanied by the libration of the axis with respect to the plane.