

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
имени М.В. ЛОМОНОСОВА  
Физический факультет  
Кафедра атомной физики, физики плазмы и микроэлектроники

На правах рукописи

Харин Василий Юрьевич

**Взаимодействие интенсивных ультракоротких  
низкочастотных лазерных импульсов с  
двухатомными гетероядерными молекулами**

01.04.05 – Оптика

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель  
д. ф.-м. н., проф.  
О. В. Тихонова

Москва – 2014

## Содержание

Введение.....	3
Глава 1. Обзор литературы.....	14
Глава 2. Интерференционная стабилизация двухатомных гетероядерных молекул относительно фотодиссоциации .....	28
2.1. Постановка задачи .....	28
2.2. Модель .....	28
2.2.1. Разностная схема .....	30
2.2.2. Одномерная система .....	31
2.2.3. Трёхмерная система .....	34
2.3. Воздействие однократного импульса.....	37
2.3.1. Одномерная система .....	38
2.3.2. Трёхмерная система .....	52
2.4. Воздействие последовательности импульсов (pump-probe) .....	60
2.4.1. Одномерная система .....	60
2.4.2. Трёхмерная система .....	64
Глава 3. Взаимодействие молекулы с экстремально коротким импульсом .....	67
3.1. Постановка задачи .....	67
3.2. Модель .....	68
3.3. Перезаселение колебательно-вращательных состояний .....	73
3.4. Диссоциация.....	76
Глава 4. Поляризационный отклик молекулы на интенсивное внешнее воздействие .....	81
Заключение .....	90
Список литературы .....	94

## Введение

В настоящее время одним из самых интересных направлений лазерной физики и нелинейной оптики является взаимодействие интенсивных лазерных импульсов с веществом, и, в частности, с квантовыми атомно-молекулярными системами. Для импульсов, полученных экспериментально на титан-сапфировых лазерах с длиной волны 780–800 нм, рекордные значения интенсивности составляют  $10^{16} \frac{W}{cm^2}$  и выше, что оказывается порядка или даже выше атомных значений поля, при этом длительность импульсов достигает предельных значений в один-два периода поля. Взаимодействие таких импульсов с атомами и молекулами открывает целую область новых неисследованных физических эффектов, которые обусловлены экстремальными характеристиками воздействующего излучения и не могут быть описаны в рамках теоретических подходов, разработанных для не слишком сильных полей с большим количеством оптических циклов. Казалось бы, воздействие мощного лазерного излучения должно привести к ионизации и фрагментации атомно-молекулярной системы, поскольку величина воздействующего электрического поля сравнима с напряженностью электростатического взаимодействия электрона с ядром. Однако, для атомных систем известно явление «стабилизации», заключающееся в существенном подавлении процесса ионизации в сильных полях и обусловленное качественной перестройкой собственных состояний атома в присутствии сильного поля. Имеет ли место аналогичный процесс подавления в сильном поле диссоциации и фрагментации молекул, пока остается открытым вопросом.

Короткие длительности лазерного воздействия могут оказывать «шоковое» воздействие на квантовую систему, фактически обусловленное мгновенным экстремально большим значением электрического поля электромагнитной волны. Кроме того, ультракороткие импульсы с длительностью меньше характерных времен каких-либо физических процессов

могут использоваться для анализа и контроля динамики исследуемых процессов и систем с высоким временным и пространственным разрешением. Наибольшую актуальность это имеет для таких практических приложений как исследования колебательно-вращательной динамики молекулярных систем, поскольку характерные времена эволюции колебательно-вращательных степеней свободы на несколько порядков превышают фемтосекундную длительность воздействующих ультракоротких импульсов. Наиболее перспективными представляются схемы типа «pump-probe», в которых слабым пробным импульсом исследуется возбуждение и свойства среды, возникающие в результате взаимодействия мощного импульса накачки.

Таким образом, возникает важная и еще нерешенная задача – разработка теоретических подходов для корректного описания взаимодействия таких интенсивных и ультракоротких импульсов с различными квантовыми системами, позволяющих в первую очередь проанализировать именно режим сильного поля и учесть все особенности процесса взаимодействия, обусловленные ультракороткой длительностью воздействия. В этих условиях наиболее привлекательными объектами исследования являются молекулярные системы, поскольку их динамика оказывается более богатой за счет наличия не только электронных, но и ядерных колебательно-вращательных степеней свободы. При этом режим прямого возбуждения ядерных степеней свободы в пределах одного электронного терма, который имеет место для гетероядерных молекул в низкочастотных лазерных полях, фактически не исследовался ни экспериментально, ни теоретически. Между тем, в случае воздействия импульсов в инфракрасном диапазоне частот имеет место значительное возбуждение колебательных и вращательных степеней свободы молекулы практически при полном отсутствии ионизации и электронного возбуждения системы, что и обеспечивает важность и актуальность исследований, проводимых в данной работе. С прикладной точки зрения наиболее интересным и перспективным представляется учет взаимовлияния колебательных и вращательных степеней свободы молекулы друг на друга в процессе

взаимодействия с лазерным импульсом. Поскольку ядерная подсистема молекулы характеризуется несколькими степенями свободы, которые не являются независимыми, то оказывается возможной скоррелированная динамика этих степеней свободы под действием лазерного поля, что необходимо учитывать в различных фундаментальных и прикладных задачах. Кроме того, теоретический анализ динамики скоррелированных или «перепутанных» квантовых систем вызывает большой фундаментальный интерес, поскольку дает возможность управлять и получать информацию об одной подсистеме путем направленного воздействия на другую.

Еще одним очень важным направлением исследований является разработка корректного теоретического описания и анализ нелинейных эффектов, возникающих при распространении таких импульсов в различных средах. Обычно в задачах о распространении импульсов в среде используют редуцированные уравнения для огибающей поля, полученные в рамках приближения медленно меняющихся амплитуд. Для ультракоротких импульсов такой подход не является правомерным. Кроме того, возникает важный вопрос о поляризационном отклике среды, который обусловлен возбуждением среды в режиме сильного поля, часто сопровождается практически полным «истощением» исходного состояния и ни в каком приближении не может быть описан в рамках теории возмущений. Корректный анализ поляризационного отклика, возникающего в этих условиях, может привести к предсказанию и обнаружению качественно новых физических эффектов, имеющих важное значение как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения, поскольку в этом случае нелинейность может быть обусловлена не только нелинейной зависимостью поляризационного отклика среды от лазерной интенсивности, но и большой спектральной шириной воздействующего ультракороткого лазерного импульса, что дает возможность для появления новых частот в спектре поляризационного отклика среды.

**Целью данной работы** является разработка теоретических подходов к проблеме взаимодействия низкочастотных лазерных импульсов, в том числе

ультракороткой длительности, с ядерной подсистемой двухатомных гетероядерных молекул в условиях эффективного колебательно-вращательного возбуждения, развитие методов контроля и управления эффективным возбуждением ядерных степеней свободы молекулы за счет их взаимовлияния друг на друга, а также анализ поляризационного отклика среды, состоящей из двухатомных гетероядерных молекул, на интенсивное ультракороткое лазерное воздействие. Для решения поставленной задачи в диссертации развит теоретический подход, основанный на точном численном решении нестационарного уравнения Шредингера для динамики ядерной подсистемы двухатомной гетероядерной молекулы в лазерном поле с учетом как колебательных, так и вращательных степеней свободы. Кроме того, для случая ультракороткой длительности воздействия развита аналитическая теория, позволяющая проанализировать влияние колебательных и вращательных степеней свободы друг на друга и раскрывающая физические механизмы обнаруженных эффектов. Полученные результаты представлены в работах [1–14].

**Актуальность** поставленной задачи обусловлена тем, что воздействие мощных ультракоротких низкочастотных импульсов на ядерную подсистему гетероядерных молекул остается до сих пор малоисследованной задачей, особенно с точки зрения корректного учета экстремальных параметров лазерного излучения. Это обуславливает необходимость разработки новых теоретических подходов к описанию взаимодействия мощных ультракоротких низкочастотных импульсов с ядерной подсистемой гетероядерных молекул, с учетом одновременного воздействия поля как на колебательные, так и на вращательные степени свободы молекулы, а также их взаимовлияния друг на друга. Разработанные теоретические методы могут привести к предсказанию качественно новых физических эффектов, позволят предложить экспериментальные схемы для их наблюдения и на этой основе развить перспективные практические приложения.

**Научная новизна** проведенных исследований определяется следующими положениями:

- В данной работе впервые представлен подход к задаче о взаимодействии интенсивных ультракоротких лазерных импульсов с двухатомными гетероядерными молекулами, разработанный на основе точного учета как колебательных, так и вращательных ядерных степеней свободы.

- В рамках разработанного подхода впервые обнаружено явление существенного подавления диссоциации гетероядерных молекул в сильном поле и продемонстрирована его интерференционная природа.

- В точном решении задачи о взаимодействии ультракороткого лазерного импульса с ядерной подсистемой двухатомной гетероядерной молекулы впервые обнаружены эффективные  $\Lambda$  и  $V$  –переходы, возникающие в сильном поле между колебательно-вращательными состояниями в пределах одного электронного терма молекулы, и продемонстрирована их роль в формировании колебательно-вращательного волнового пакета, устойчивого к процессу диссоциации.

- В случае ультракороткого воздействия впервые получены аналитические выражения, позволяющие корректно описать заселение различных колебательно-вращательных состояний и диссоциацию молекулы, а также разработать методы эффективного возбуждения большого числа высоких вращательных состояний, что определяет динамику выстраивания молекулы в постимпульсном режиме.

- На основе использованного аналитического подхода впервые продемонстрировано взаимовлияние колебательных и вращательных степеней свободы молекулы друг на друга и предложены методы управляемого колебательно-вращательного возбуждения на основе схем типа «*rump-probe*».

- Впервые продемонстрировано возникновение низкочастотных компонент в поляризационном отклике среды из двухатомных гетероядерных молекул на интенсивное ультракороткое воздействие, имеющее важное

прикладное значение для генерации излучения в терагерцовом диапазоне частот.

### **Научная и практическая значимость работы**

Полученные результаты имеют фундаментальную научную значимость с точки зрения разработки новых подходов к проблеме взаимодействия интенсивных низкочастотных лазерных импульсов с двухатомными гетероядерными молекулами и обнаружения новых физических эффектов, обусловленных высокой интенсивностью и малой длительностью воздействия. Полученные результаты имеют большое значение для осуществления лазерного контроля и управления колебательно-вращательной динамикой гетероядерных молекул, а также разработки экспериментальных схем по управляемому выстраиванию молекул и созданию молекулярных сред с требуемым колебательно-вращательным возбуждением. Обнаруженный эффект взаимовлияния колебательных и вращательных степеней свободы друг на друга позволяет осуществлять скоррелированное воздействие на ядерные степени свободы и формировать квантовый колебательно-вращательный волновой пакет с заданными свойствами. Предложенные двухимпульсные схемы типа «pump-probe» для направленного усиления низкочастотных компонент в спектре поляризационного отклика среды гетероядерных молекул имеют принципиальное значение для генерации низкочастотного излучения, в том числе, в терагерцовом диапазоне частот.

**Достоверность** полученных результатов обусловлена обоснованностью разработанных аналитических и численных подходов фундаментальными принципами квантовой механики, совпадением решений с известными асимптотическими пределами, согласованностью ряда обнаруженных эффектов с имеющимися экспериментальными данными, а также надежностью и эффективностью использованных численных алгоритмов. Проведенное без каких-либо упрощающих предположений численное интегрирование нестационарного уравнения Шредингера для ядерной подсистемы дает полностью обоснованные и достоверные результаты и позволяет

проанализировать правомерность и пределы применимости приближенных теоретических методов.

**Личный вклад автора** в работы, вошедшие в диссертацию, является определяющим на этапе построения теоретических моделей, разработки аналитических и численных подходов, реализации численных алгоритмов, получения результатов и их интерпретации. Все изложенные в диссертационной работе результаты получены лично автором.

На защиту выносятся следующие **основные результаты и положения**:

1. Разработанный подход для точного решения задачи о взаимодействии интенсивных низкочастотных ультракоротких лазерных импульсов с двухатомными гетероядерными молекулами, основанный на решении нестационарного уравнения Шредингера для ядерной подсистемы молекулы в лазерном импульсе, позволяющий точно учесть как колебательные, так и вращательные степени свободы молекулы в условиях их эффективного возбуждения сильным лазерным полем.

2. Обнаружение эффекта интерференционной стабилизации гетероядерных молекул относительно процесса диссоциации в сильном лазерном поле в условиях колебательно-вращательных переходов в пределах одного электронного терма молекулы.

3. Обнаружение эффективных  $\Lambda$  и  $V$  –переходов, возникающих в интенсивном лазерном импульсе между колебательно-вращательными состояниями в пределах одного электронного терма молекулы и приводящих к формированию волнового пакета связанных ядерных состояний, предельно устойчивого к процессу диссоциации.

4. Методы экспериментального наблюдения обнаруженного эффекта стабилизации и характеристик сформированного стабильного ядерного волнового пакета, основанные на двухимпульсных схемах типа «pump-probe».

5. Аналитические выражения, позволяющие корректно описать колебательно вращательное возбуждение гетероядерных молекул в случае

предельно короткой длительности воздействия и демонстрирующие возможность эффективного возбуждения большого числа высоких вращательных состояний, что имеет принципиальное значение для разработки методов эффективного выстраивания и ориентирования молекул.

6. Эффективное взаимовлияние колебательных и вращательных степеней свободы гетероядерной молекулы друг на друга в процессе воздействия в условиях начального колебательного возбуждения молекулы.

7. Методы управления свойствами формирующегося колебательно-вращательного волнового пакета двухатомной гетероядерной молекулы на основе воздействия последовательности двух ультракоротких импульсов.

8. Методы направленного усиления низкочастотных компонент в поляризационном отклике среды из двухатомных гетероядерных молекул, основанные на предварительном сильном колебательно-вращательном возбуждении среды и открывающие новые возможности в области генерации излучения в терагерцовом диапазоне частот.

**Содержание диссертации.** Диссертация состоит из Введения, четырех глав и Заключения. Во Введении обосновываются актуальность, новизна и практическая значимость проводимых исследований, формулируются основные цели исследования и положения, выносимые на защиту. В первой главе представлен обзор литературы, описывающий современное состояние исследований в области взаимодействия интенсивных ультракоротких импульсов с квантовыми атомно-молекулярными системами. Обсуждаются нерешенные на сегодняшний день в данной области проблемы и основные сложности, препятствующие проведению исследований. По окончании литературного обзора формулируется общая постановка задачи и основные направления проводимого исследования. Глава 2 посвящена исследованию стабилизации двухатомных гетероядерных молекул в интенсивных низкочастотных лазерных импульсах относительно процесса диссоциации. Анализ проводится на основе прямого численного интегрирования

нестационарного уравнения Шредингера для ядерной подсистемы гетероядерной молекулы в поле интенсивного лазерного импульса с одновременным учетом как колебательных, так и вращательных степеней свободы. Рассматриваются колебательно-вращательные переходы в пределах одного электронного терма молекулы и анализируется ядерная динамика при различных соотношениях между частотой лазерного поля и потенциалом диссоциации исходного колебательно-вращательного состояния, включая однофотонный и многофотонный выходы в колебательный континуум из начального состояния. Обнаружено существенное подавление процесса диссоциации в сильных полях и проанализированы его физические механизмы. Исследована роль рамановских переходов  $\Lambda$  и  $V$  –типа (в пределах одного молекулярного терма) в формировании колебательно-вращательного волнового пакета, устойчивого к диссоциации. При этом результаты точного численного расчета сравниваются с данными, полученными в модели одномерных колебаний, что позволяет проанализировать роль каждой из степеней свободы в ядерной динамике молекулы, индуцированной низкочастотным полем. В данной главе также рассмотрена двухимпульсная схема воздействия типа «pump-probe», позволяющая наиболее наглядно продемонстрировать эффект подавления диссоциации и проанализировать характерные свойства сформированного стабильного колебательно-вращательного волнового пакета. В главе 3 исследуется возбуждение ядерной подсистемы молекулы импульсом предельно короткой длительности. Рассмотрены два основных типа ультракоротких импульсов: лазерный импульс предельной длительности в один оптический цикл и, так называемые, «полуцикловые импульсы», которые сравнительно недавно были экспериментально получены и характеризуются ненулевым полным интегралом от электрического поля. В последнем случае крайне существенным оказывается сообщение молекуле значительного момента импульса за времена, существенно меньшие, чем характерные времена колебательной и вращательной динамики. Фактически такой импульс сильно и практически мгновенно возбуждает молекулу, поэтому обычно носит название

«дельта-кик». В главе 3 проанализировано действие импульсов каждого из типов на молекулу и определено качественное различие результатов каждого из воздействий. Исследовано заселение различных колебательно-вращательных состояний в случае воздействия ультракороткой длительности и проанализирована динамика ядерной подсистемы молекулы в постимпульсном режиме. Для случая «дельта»-воздействия получены аналитические выражения для заселенностей различных колебательно-вращательных состояний молекулы, что позволило обнаружить сильное взаимовлияние и скоррелированность колебательных и вращательных возбуждений в процессе воздействия и получить эффективное возбуждение большого числа высоких вращательных состояний молекулы. Правомерность использования такого аналитического подхода для рассматриваемой задачи и параметры импульсов, для которых данный подход применим, были проверены сравнением аналитических результатов с данными точного численного решения задачи, что подтвердило надежность аналитического решения в широком диапазоне параметров. Также были проанализированы различные каналы диссоциации молекулы, имеющие место при воздействии «дельта»-импульса и оценены их относительные вклады. На основе возбуждения молекулы последовательностью двух ультракоротких импульсов продемонстрирована возможность управления колебательно-вращательной динамикой молекулы, а также создание динамических сильно выстроенных состояний. В главе 4 исследовался поляризационный отклик газовой среды, состоящей из двухатомных гетероядерных молекул, на интенсивное ультракороткое воздействие. Проанализированы спектры поляризационного отклика, возникающего при различных параметрах воздействующего импульса. Обнаружено усиление низкочастотных компонент в спектре поляризационного отклика среды на пробный слабый импульс в случае предварительного сильного возбуждения среды мощным импульсом накачки, что может иметь большое значение для генерации излучения в терагерцовом диапазоне частот.

**Апробация работы.** Результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на семинарах отдела микроэлектроники НИИЯФ МГУ, семинаре по физике многофотонных процессов ИОФ РАН (руководитель - проф. М.В. Федоров), были представлены на 8 международных конференциях и симпозиумах:

1. XIV Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов», Москва (12-15.04.2010).

2. International conference on coherent and nonlinear optics, Kazan, Russia, 22-27.08.2010

3. VI международная конференция «Фундаментальные проблемы оптики» Санкт- Петербург, (2010)

4. 20th International Laser Physics Workshop (LPHYS'11), Sarajevo, Bosnia and Herzegovina (11-15.07.2011).

5. III International conference on Ultra-intense Laser Interaction science (ULIS 2011), 9-13.10.2011, Lisbon, Portugal

6. XXI International Laser Physics Workshop (LPHYS'13), 23-27.07.2012, Calgary, Canada

7. International Conference on Coherent and Nonlinear Optics (ICONO 2013), International Conference on Lasers, Applications, and Technologies (LAT 2013), Moscow, Russia (18-22.06.2013).

8. 22th International Laser Physics Workshop (LPHYS'13), Prague, Czech Republic (15-19.07.2013).

Основные результаты диссертации изложены в 6 статьях, опубликованных в ведущих российских и международных реферируемых научных журналах [1-6], и 8 тезисах докладов на международных конференциях и симпозиумах [7-14].

## Глава 1

### Обзор литературы

Непрерывное совершенствование лазерной техники привело к возможности генерации световых импульсов, качественно новых по своим характеристикам. Можно выделить две основные тенденции развития лазеров. Речь идёт, во-первых, о принципиальном увеличении мощности генерируемого излучения. В частности, для твердотельных лазеров на кристалле титаната сапфира (*Ti:Sapphire*) в настоящее время получены импульсы с интенсивностью, на порядки превышающей атомные значения (до  $10^{20}$  W/cm<sup>2</sup> в сфокусированном пучке [15]). Это стало возможным благодаря технологии ОРСПА (*Optical Parametric Chirped Pulse Amplification*) [16]. Взаимодействие квантовых систем с лазерными полями такой сверхатомной напряжённости фактически открывает новую область физических явлений. В случае атомных систем к ним в первую очередь можно отнести явление надпороговой ионизации [17], подавление ионизации в сильных полях и эффект захвата населенности в высоковозбужденных состояниях в режиме туннельной ионизации [18–21], эффекты «плато» в спектре фотоэлектронов [22–26], генерацию гармоник высокого порядка [27–30] и др.

Кроме того, в настоящее время оказывается возможной генерация предельно коротких лазерных импульсов длительностью в несколько оптических периодов поля, что для лазеров на кристалле титаната сапфира составляет несколько фемтосекунд [31]. Воздействие такого ультракороткого импульса на атомно-молекулярную систему оказывается сильно неадиабатическим, и, следовательно, не может быть описано без учета резких «фронтов» импульса, поскольку именно они могут привести к сильному возбуждению и существенному перезаселению начальных состояний системы. Помимо этого, ультракороткие лазерные импульсы широко используются для эффективной генерации гармоник высокого порядка и импульсов

аттосекундной длительности, в том числе, одиночных [31–34]. Последние оказываются крайне перспективными для целого ряда практических приложений, включая регистрацию динамики сверхбыстрых процессов, а также управление их протеканием и лазерную фемтохимию.

В случае импульсов в один-два оптических цикла крайне важной оказывается фаза лазерного поля по отношению к огибающей импульса, так называемая *carrier envelope phase* (CEP), которая может контролироваться и стабилизироваться в экспериментах [32]. Многие явления физики сильных полей оказываются крайне чувствительными к CEP [33]. Так, например, сильная зависимость от CEP была обнаружена для следующих процессов: генерация гармоник высокого порядка [35], надпороговая ионизация атомов и молекул [36], многофотонное возбуждение [37], формирование угловых спектров фотоэлектронов [38], электронная локализация в процессе диссоциации молекулярных ионов [39] и др.

Оба отмеченных фактора генерируемых лазерных импульсов – высокая интенсивность и ультракороткая длительность – наложили отпечаток на специфику взаимодействия такого излучения с веществом. Короткая длительность импульса говорит об очень большой ширине спектра и сильно неадиабатическом характере воздействия, а сверхатомные значения напряжённости поля не позволяют использовать традиционные методы теории возмущений. Таким образом, необходима разработка новых подходов к проблеме взаимодействия таких импульсов с атомно–молекулярными системами, выходящих за рамки анализа атомного отклика на квазимонохроматическое излучение умеренной интенсивности.

Отметим, что физика взаимодействия молекулярных систем с интенсивными электромагнитными полями оказывается более богатой по сравнению с атомными системами. С одной стороны, имеют место все те же эффекты, наблюдаемые для атомов и связанные с электронной подсистемой, включая туннельную ионизацию молекул, генерацию гармоник высокого порядка, образование когерентного электронного волнового пакета в

континууме, несущего информацию о сечении рекомбинации на родительском ионе и др. [40–42]. С другой стороны, в молекулярных системах за счет наличия дополнительных ядерных степеней свободы – колебаний и вращений – возникают новые физические эффекты, а уже известные для атомных систем явления обрываются новыми особенностями за счет наличия двухцентрового потенциала для электронов и дополнительного спектра состояний для каждого электронного уровня. Одним из наиболее актуальных направлений исследований в этой области является мониторинг динамики ядер молекулы на основе получения дифракционных картин в спектре фотоэлектронов и гармоник высокого порядка [43–51].

Еще одним важным аспектом взаимодействия интенсивных ультракоротких импульсов с веществом является проблема их распространения в различных средах, которая не может быть решена в рамках традиционных представлений, основанных на приближении медленно меняющихся амплитуд и учёте низших порядков теории дисперсии. Фактически, оказывается необходимым получать информацию о поляризационном отклике среды из первых принципов, на основе детального рассмотрения квантовомеханической задачи о динамике среды, индуцированной полем, а задачу распространения излучения решать без каких-либо упрощающих предположений. Поэтому проблема взаимодействия интенсивного излучения с атомно-молекулярными системами имеет принципиальное значение и является крайне актуальной. Данная область открывает целый ряд новых ярких и совершенно неожиданных эффектов, среди которых, в первую очередь, следует отметить явление стабилизации.

Как уже было отмечено, стабилизация — один из наиболее ярких эффектов сильного поля. Фотостабилизация атомов [18,52] — это явление подавления процесса ионизации атома с увеличением интенсивности выше некоторого критического значения, называемого порогом стабилизации. Выделяют два механизма стабилизации — интерференционный [52] и адиабатический [53]. При рассмотрении интерференционной стабилизации

относительно процесса фотоионизации предполагают, что атом изначально находится в возбуждённом состоянии. В сильном внешнем поле свойства атома принципиальным образом отличаются от свойств невозмущённой системы [54]. Атом приобретает новый спектр квазиэнергетических уровней. Каждый из уровней обладает как действительной, так и мнимой частью квазиэнергии. При этом действительная часть соответствует эффективному значению энергии, мнимая — обратному времени распада состояния. С математической точки зрения такой спектр подразумевает введение нового эффективного гамильтониана системы “атом+поле” [18]. Сильное переменное поле меняет систему уровней атома коренным образом так, что его рассмотрение отдельно от поля становится невозможным. В этом случае о новой системе принято говорить, как об атоме, “одетом” полем. Данная точка зрения оказалась очень продуктивной и привела к открытию ряда новых эффектов сильного поля сначала теоретически, а затем и экспериментально. Также было показано, что для возбуждённых состояний интерференционный механизм стабилизации является преобладающим. В рамках разработанного подхода в [52,55] был проанализирован спектр возбуждённого атома в присутствии сильного лазерного поля.

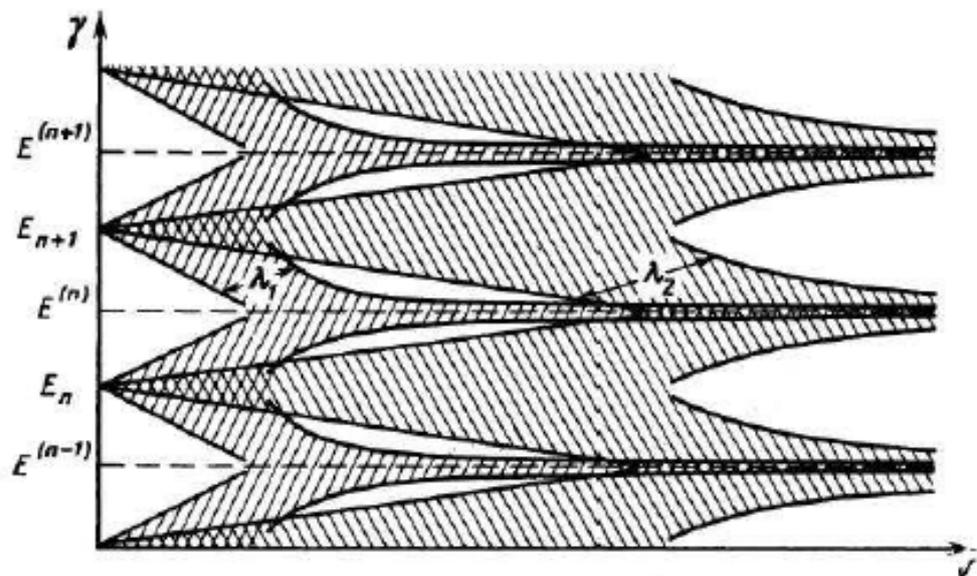


Рисунок 1. Спектр квазиэнергий атома.  $V$  - матричный элемент выхода в континуум

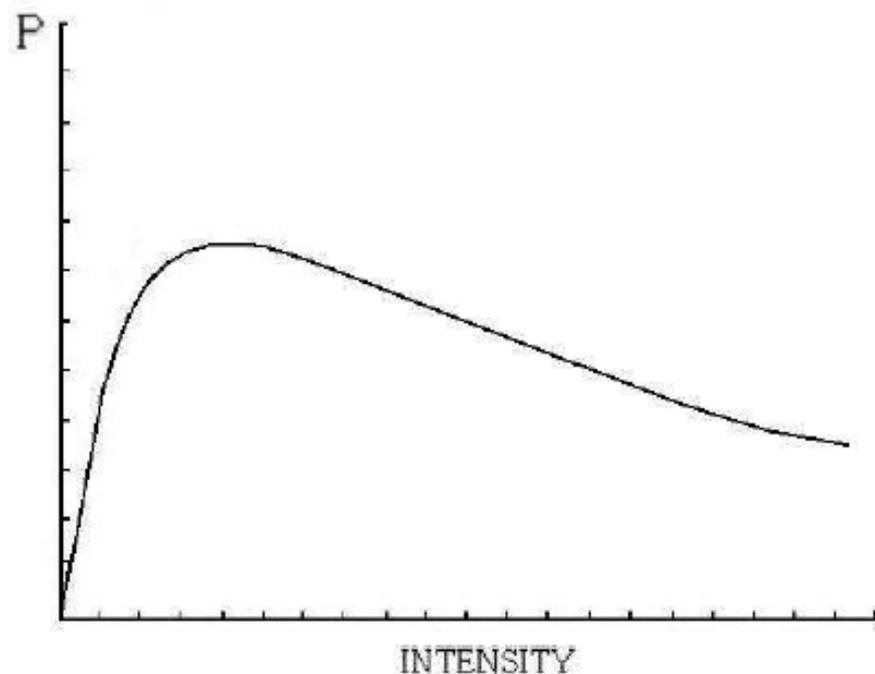


Рисунок 2. Типичная зависимость вероятности ионизации от интенсивности в случае интерференционной стабилизации

В рамках подхода квазиэнергий были получены энергии уровней “одетого атома” и соответствующие ионизационные ширины, которые существенно отличались от результатов традиционного подхода [56]. Было продемонстрировано, что сами значения квазиэнергии имеют ненулевую мнимую часть, которая существенно меняется при достижении полем некоторого критического значения. Особенно хорошо это видно на примере системы “2 уровня + континуум” [52,55]. Если обозначить за  $\Gamma$  обычную ионизационную ширину уровня,  $E_1, E_2$  — энергии уровней в отсутствие поля, то значения квазиэнергий системы описываются выражением:

$$\gamma_{\pm} = \frac{E_1 + E_2}{2} - i\frac{\Gamma}{2} \pm \frac{1}{2}\sqrt{(E_2 - E_1)^2 - \Gamma^2} \quad (1)$$

Как видно из этого равенства, когда ионизационная ширина уровней становится равной расстоянию между уровнями, подкоренное выражение становится отрицательным, а последнее слагаемое — мнимым. В результате два квазиэнергетических уровня с разными энергиями, но почти одинаковым временем жизни относительно ионизации (в пределе слабого поля)

превращаются в сильном поле в два квазиэнергетических уровня с абсолютно одинаковой энергией, но существенно различным временем жизни. В зависимости от того, рассматривается ли последнее слагаемое со знаком “+” или “-“, возникает долгоживущее, либо короткоживущее квазиэнергетическое состояние (рисунок 1). Отдельно следует отметить, что долгоживущее состояние тем более стабильно, чем сильнее поле. В этом и состоит суть интерференционной стабилизации  $\Lambda$ -типа. Критическое значение интенсивности есть порог стабилизации. С физической точки зрения принципиальным моментом является то, что переходы между различными уровнями атома происходят через ионизационный континуум. В результате действия поля в ионизационном континууме заселяются полосы энергий с ширинами, равными ионизационным ширинам уровней. При перекрытии таких полос становится возможной перекачка заселённостей между уровнями с помощью рамановских переходов  $\Lambda$ -типа. В результате того, что переходы скоррелированы, возникает интерференция процессов. Происходит когерентное перезаселение уровней через континуум. Дальнейшие переходы в континуум из уже перезаселённых состояний интерферируют деструктивно, что приводит к возникновению квазиэнергетических состояний с существенно большим временем жизни, и как следствие, к стабилизации системы. Наряду с переходами  $\Lambda$ -типа оказываются возможными также переходы  $V$ -типа, при которых перезаселение происходит через нижележащие связанные состояния [55].

Поскольку в молекулах помимо ионизации есть еще и диссоциация, важным и до конца не исследованным вопросом является возможность стабилизации молекул относительно диссоциации. В случае колебательно возбуждённых состояний молекул можно было бы ожидать проявления сходного механизма в колебательной динамике системы, а именно, возможности стабилизации молекулярной системы в сильном поле относительно диссоциации. Динамика процесса диссоциации двухатомных молекул и молекулярных ионов в сильном поле широко исследовалась и ранее

[57–59]. С точки зрения состояний, “одетых полем”, для изучения молекулярных систем в адиабатическом приближении проводился перерасчёт зависимости эффективного потенциала от межъядерного расстояния. То есть, диагонализация гамильтониана для электронной подсистемы молекулы осуществлялась для каждого заданного значения межъядерного расстояния. В результате молекулярные термы меняют свою структуру таким образом, что разлётные в невозмущённом состоянии термы эффективно в сильном поле могут вести себя как связывающие (*bond-hardening*) и наоборот (*bond-softening*). Данный подход приводит к физически значимым результатам. Так, в работе [57] продемонстрировано существенное отклонение вероятности диссоциации от степенной зависимости [60,61] по интенсивности в ходе многофотонного процесса [62–64]. Правомерность такого подхода подтверждается как при численном моделировании [65], так и экспериментально [59]. Активно обсуждались и условия стабилизации (*vibrational trapping*) молекул относительно диссоциации при таком механизме [66–69]. Оказалось, что помимо количества продиссоциировавших молекул стабилизация оказывает существенное влияние на вероятность ионизации молекулы, а так же на спектр продуктов диссоциации. Перечисленные обстоятельства позволяют использовать *vibrational trapping* для контроля формы световых импульсов и мониторинга протекания химических реакций [67–69]. К существенным ограничениям подхода необходимо отнести то, что в нём не рассматривается взаимодействие непосредственно ядерной подсистемы молекулы с полем. Это справедливо для гомоядерных молекул, когда ядерная подсистема не обладает собственным дипольным моментом, и поле воздействует на молекулу (молекулярный ион) только через её электронную подсистему. Фактически, в данном случае стабилизация ядерной подсистемы обусловлена перестройкой электронных состояний в поле.

Стабилизация в молекулярных системах рассматривается в [70]. В работе представлен метод аналитического решения нестационарного уравнения Шрёдингера, когда перезаселение состояний ядерной подсистемы молекулы

происходит через вышележащий разлётный терм. Для работы с состояниями верхнего терма авторы применяют процедуру адиабатического исключения континуума, и получают выражения, описывающие динамику молекулы в терминах квазиэнергетических состояний через матричные элементы, соответствующие рамановским переходам через разлётный терм. Подробно рассматривается структура квазиэнергетических зон для уровней, одетых полем. Вычисления, проведённые авторами статьи, демонстрируют наличие интерференционной стабилизации относительно диссоциации в гомоядерных молекулах. Также обсуждаются границы применимости модели и конкуренция между диссоциацией в режиме сильного поля и многофотонной ионизацией молекул. Но всё рассмотрение касается гомоядерных молекул и переходов через верхний терм. Поэтому важной и неисследованной задачей остается возможность интерференционной стабилизации относительно диссоциации в случае  $\Lambda$ - и  $V$ - переходов между колебательными состояниями одного электронного терма, включая колебательный континуум, что возможно как раз в гетероядерных молекулах. Именно такое исследование и выполнено в диссертации.

Отдельного внимания заслуживает также вопрос эффективного выстраивания молекул. Эффективное выстраивание напрямую связано с управлением ориентационной нелинейностью и получением отклика, промодулированного вращательной частотой молекулы. Вращательную динамику зачастую возможно отделить от колебаний молекулы как при численном решении нестационарного уравнения Шрёдингера [71–74], так и при построении аналитических моделей при помощи метода квазиэнергетических состояний [75–77]. Активный интерес вызывает и создание профилированных квантовомеханических волновых пакетов [78–81] с последующим рассмотрением эффекта восстановления квантового волнового пакета в виде уединённых во времени пиков ориентации молекул. Ещё одно из ярких явлений, получивших широкую известность – оптическое центрифугирование молекул лазерным полем [82]. Под оптической центрифугой здесь

подразумевается действие циркулярно поляризованного лазерного поля на молекулу. При точном подборе частоты можно добиться эффективного заселения состояний с очень высоким значением момента количества движения, а высокие требования молекулярной системы к подбору частоты позволяют проводить вращательное возбуждение (а с ним – и диссоциацию) селективно при работе со смесями газов. С учётом того, что вращательный спектр молекулы неравномерен, в настоящее время полагается, что наиболее эффективной будет оптическая центрифуга, создаваемая положительно chirпированным импульсом.

Как уже было сказано, рассмотрение прямых переходов в пределах одного электронного терма неправомерно без учета вращательного спектра. В работе [62] показано, что в ряде случаев вращательная динамика играет определяющую роль. Там же проанализировано динамическое выстраивание молекул в течение импульса и продемонстрирована определяющая роль вращательной динамики молекулы по сравнению с колебательной при воздействии интенсивных фемтосекундных импульсов. Существует большое количество работ по анализу динамического выстраивания молекул в сильных полях [83] [73,84–87]. Вращательная динамика рассматривалась в контексте схемы *pump-probe* [85], воздействия излучения эллиптической поляризации [88], формирования узконаправленного пространственного пакета [73,83,84,89] и многих других.

Следует отметить, что в случае взаимодействия молекулы с интенсивными короткими импульсами целая группа вращательных состояний оказывается возбужденной, то есть возникает когерентный вращательный волновой пакет. Его свободная динамика по окончании лазерного воздействия характеризуется эволюцией углового распределения молекулы и приводит к периодическому преимущественному выстраиванию оси молекулы вдоль направления поля. Причем, поскольку имеется дискретный набор вращательных состояний, формирующих волновой пакет, через определенное время возникает практически полное восстановление квантовой суперпозиции

с точностью до абсолютной фазы, что означает периодическое повторение распределения угловой плотности вероятности, что графически может быть проиллюстрировано, так называемыми, квантовыми «коврами» [90,91]. Выдвигались предложения использования этого повторения (ревайвала) волнового пакета для записи и передачи квантовой информации [92–94].

Практически во всех перечисленных работах рассматривались гомоядерные молекулы, а эффективное заселение вращательных состояний возникало за счет нерезонансных рамановских переходов  $\Lambda$ -типа через верхний электронный терм. В случае сильных полей такой процесс сопровождается существенной диссоциацией системы. Поэтому актуальным является изучение приведённых эффектов в гетероядерных молекулах, в которых возможны прямые переходы между различными колебательно-вращательными состояниями в пределах одного электронного терма. При этом также возникает важная задача – анализ свойств формирующегося колебательно-вращательного волнового пакета и влияние колебательных и вращательных возбуждений друг на друга. Именно эти проблемы и будут рассмотрены в диссертации.

Совместное рассмотрение колебаний и вращений также описывалось в литературе. В работе [95] упомянутая выше процедура адиабатического исключения континуума и усреднения матричных элементов по разлётному терму применена для получения амплитуд заселённостей связанных состояний основного терма молекулы. Проанализированы угловые распределения продуктов диссоциации, а также выстраивания молекулярного остатка для гомоядерных молекул. Показано, что в квазимонохроматическом поле очень существенную роль играет адиабатичность включения и выключения импульса. Вращательные спектры молекул подробно описаны в [77]. В работе [72] используется иной подход. Здесь основное внимание уделено связи двух колебательных состояний через вышележащий терм в лазерном поле умеренной интенсивности. Автор выделяет два режима выстраивания молекул и применяет теорию для описания переходов через электронную подсистему в лёгких молекулах. Следует заметить, что в интенсивных полях ограничиться

двумя связанными колебательными состояниями не удаётся, и в ряде случаев необходимо учитывать весь колебательный спектр, включая континуум, (особенно, если молекула изначально колебательно возбуждена, что часто бывает в результате ионизации.) Именно полный спектр всех колебательно-вращательных состояний рассматривается в диссертации.

В некотором приближении молекулярные системы могут быть рассмотрены классически [86,96,97]. В этих работах выявлены характерные черты выстраивания и диссоциации молекул во внешнем поле с классической точки зрения. Показано, как направление классической молекулы осциллирует вокруг направления поля, рассмотрен также случай молекулярных ионов и указана роль огибающей импульса в последующем вращении молекулы. Продемонстрировано активное вращение молекул по окончании действия лазерного импульса, а также проанализированы угловые распределения продуктов диссоциации. Но зачастую в динамике молекул в сильном поле большую роль играют структура и свойства квантового волнового пакета. Их учёт возможен только в квантовом рассмотрении. Это отдельная и трудная задача. Перспективными направлениями для квантово механического подхода являются численное решение нестационарного уравнения Шрёдингера без каких-либо упрощающих предположений и разработка новых непertурбативных методов.

Когда речь идет о гетероядерных молекулах, поле оказывает непосредственное действие на ядерную подсистему молекулы. Тогда колебательно-вращательные переходы в ядерной подсистеме молекулы могут происходить в пределах одного электронного терма независимо от структуры остальных. Для каждого электронного терма существует свой диссоциационный континуум. При рассмотрении рамановских переходов  $\Lambda$ - и  $V$ -типа между колебательными состояниями внутри одного электронного терма возникает вопрос о возможности режима интерференционной стабилизации относительно диссоциации в молекулярных системах. В такой постановке интерференционная стабилизация молекулярных систем

относительно диссоциации до сих пор не рассматривалась. Скорее всего, это связано с тем, что в силу специфики колебательного спектра молекулы тяжело удовлетворить условию достижения порога стабилизации. Кроме того, возникает вопрос о роли вращательных состояний и их заселения под действием поля на эффект подавления диссоциации в этом случае. Данное направление представляет интересную, важную, но ещё нерешённую задачу. В сильном поле может создаваться устойчивый колебательный волновой пакет, обладающий необычными свойствами. Такой пакет характеризует “одетые колебания” системы, а изучение его свойств приведет к более глубокому пониманию структуры колебательно–вращательного спектра молекулы и его поведения в сильном световом поле. Одним из практических применений в этом случае является управление диссоциационными характеристиками среды как само по себе, так и с целью формирования наперед заданных свойств проходящего через среду излучения.

До сих пор рассматривались аспекты, связанные в той, или иной мере, с выходом за рамки теории возмущений. Как было сказано выше, второе ограничение моделей, традиционных в нелинейной оптике связано с приближением медленно меняющихся амплитуд. Современный эксперимент допускает создание так называемых “полуцикловых” импульсов, для которых само понятие амплитуды и огибающей становится условным. Воздействие подобных импульсов на молекулы приближённо может быть описано как некоторая мгновенная “встряска” [98,99]. В молекулярной системе существует целый набор масштабов времени. Самые короткие времена – времена перестройки электронной подсистемы. Далее следуют колебания молекулы, а затем вращения. При описании динамики молекулы зачастую оказывается, что времена, на которых происходит изменение поля много больше характерных времён электронной подсистемы, но много меньше остальных. В этом случае возможен отдельный анализ ядерной подсистемы молекулы, а воздействие с точки зрения уравнения Шрёдингера представляет из себя дельта-функцию Дирака по времени с высокой точностью. Следует подчеркнуть, что, несмотря

на небольшую длительность, подобное воздействие может приводить к эффективному перезаселению колебательно-вращательных состояний и, следовательно, к богатой постимпульсной динамике. При аналитическом описании воздействия возникает вопрос нормировки дельта-функции. В случае гомоядерных молекул нормировка воздействия не представляет проблем, так как эффективное действие на систему пропорционально квадрату напряжённости. Это – следствие того, что все переходы между состояниями ядерной подсистемы даже в пределах одного терма происходят через вышележащий электронный терм. Для гетероядерных молекул обычный импульс, пришедший от лазера, не приведёт к перезаселению, так как интеграл от электрического поля по времени равен нулю. В этом случае один из вариантов – вызвать эффективное перераспределение заселённости – использование “монополярных” импульсов. Такие импульсы также называют полуцикловыми, но, в отличие от предыдущего случая, интеграл напряжённости поля по времени для них отличен от нуля. Их получение возможно с использованием нелинейного поглотителя, что по смыслу близко к оптическому детектированию [100]. Если значения напряжённости поля не очень высоки, то при построении модели можно рассматривать только вращательную степень свободы молекулы [101–104]. Это сводится к рассмотрению модели жёсткого ротатора. Уравнение Шрёдингера тогда имеет аналитическое решение. Характерные режимы вращательной динамики молекулы в этих условиях проанализированы в [101,104]. Эти результаты могут быть использованы для эффективного выстраивания молекул, центрифугирования последовательностью импульсов, а так же преобразования частоты излучения [105]. Однако в широком диапазоне достижимых значений напряжённости поля и начальных условий приближение жёсткого ротатора неприменимо. При исследовании поведения колебательно возбуждённых молекул, или при высоком значении напряжённости поля критическую роль в формировании квантовомеханического волнового пакета после импульса

играет взаимовлияние колебаний и вращений. Именно этому аспекту уделено особое внимание в диссертации.

Перечисленные явления могут также найти своё применение в таких практических приложениях, как передача высокоинтенсивного излучения без потерь на диссоциацию, а также модуляция оптического излучения при распространении в различных молекулярных средах, включая возможность генерации когерентного терагерцового излучения.

## Глава 2

### Интерференционная стабилизация двухатомных гетероядерных молекул относительно фотодиссоциации

#### 2.1. Постановка задачи

Целью настоящей части является рассмотрение процесса интерференционной стабилизации двухатомных гетероядерных молекул относительно фотодиссоциации в случае непосредственного действия электромагнитного поля на ядерную подсистему молекулы. Для этого было реализовано численное решение нестационарного уравнения Шрёдингера для одномерной и трёхмерной молекул.

#### 2.2. Модель

В нерелятивистском случае поведение гетероядерной молекулы описывается нестационарным уравнением Шрёдингера:

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_k\}, t)}{\partial t} = \left( \sum_{i=1}^{n_e} \hat{T}_i^{(e)} + \sum_{k=1}^{n_N} \hat{T}_k^{(N)} + \sum_{\substack{j=1 \\ i < j}}^{j=n_e-1} \hat{U}_{ij}^{(e-e)} + \sum_{\substack{l=1 \\ k < l}}^{l=n_N-1} \hat{U}_{kl}^{(N-N)} + \sum_{\substack{i=1, \\ k=1}}^{i=n_e, k=n_N} \hat{U}_{ik}^{(e-N)} + \hat{V}^{(ext)}(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_k\}, t) \right) \psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_k\}, t) \quad (2)$$

Здесь под  $\{\vec{r}_i\}$  и  $\{\vec{R}_k\}$  подразумеваются наборы электронных и ядерных координат,  $\hat{T}_i^{(e)}$  и  $\hat{T}_k^{(N)}$  — операторы кинетической энергии электронов и ядер соответственно;  $\hat{U}_{ij}^{(e-e)}$ ,  $\hat{U}_{kl}^{(N-N)}$ ,  $\hat{U}_{ik}^{(e-N)}$  — потенциальная энергия взаимодействия электронов с электронами, ядер с ядрами и электронов с ядрами;  $\hat{V}^{(ext)}$  — энергия системы во внешнем поле  $n_e$ ,  $n_N$  — число

электронов и число ядер молекулы. Дополнительные условия, накладываемые на решения, вытекают из принципа тождественности частиц. Также в уравнении не учтены спиновые переменные. В такой постановке задача является сложным многомерным уравнением и практически неразрешима даже численно в случае двухатомных молекул с несколькими электронами. В дальнейшем мы будем рассматривать только двухатомные молекулы.

Широко распространённым приближением для описания молекулярной динамики, в том числе колебательно—вращательных переходов в ядерной подсистеме молекулы является адиабатическое приближение, или приближение Борна—Оппенгеймера. Согласно этому приближению предполагается, что общая волновая функция для молекулы может быть разбита на слагаемые, каждое из которых представимо в виде произведения волновых функций ядерной и электронной подсистем, то есть

$$\psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_k\}, t) = \sum_n \Phi_n(\vec{R}, t) \phi_n^{(e)}(\{\vec{r}_i\}, \vec{R}). \quad (3)$$

В этой записи  $\vec{R} \equiv \vec{R}_2 - \vec{R}_1$ , за начало координат принято положение центра масс молекулы. В функции  $\phi_n^{(e)}(\{\vec{r}_i\}, \vec{R})$  зависимость от  $\vec{R}$  входит параметрически. После подстановки в уравнение (2), усреднения по электронным состояниям и исключения неадиабатических слагаемых, остается уравнение Шрёдингера, описывающее динамику только ядерной подсистемы. В дипольном приближении оно будет выглядеть следующим образом:

$$i\hbar \frac{\partial \Phi_n(\vec{R}, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta \Phi_n(\vec{R}, t) + V_n^{(eff)}(\vec{R}, t) \Phi_n(\vec{R}, t) - \vec{D} \vec{E}(t) \Phi_n(\vec{R}, t). \quad (4)$$

Здесь  $\mu$  — приведенная масса молекулы,  $V_n^{(eff)}(\vec{R}, t)$  — электронный терм молекулы, включающий энергию взаимодействия ядер (с физической точки зрения — эффективный потенциал, в котором находится ядерная подсистема).  $\vec{D}$  — эффективный дипольный момент ядерной подсистемы, равный

$$\vec{D} = q^{(eff)} \vec{R}. \quad (5)$$

Здесь  $q^{(eff)}$  — эффективный заряд системы, определяемый соотношением:

$$q^{(eff)} = \frac{M_1 Z_2 - M_2 Z_1}{M_1 + M_2} e. \quad (6)$$

$M_{1,2}$  — массы ядер,  $Z_{1,2}$  — их зарядовые числа,  $e$  — заряд электрона.

Непосредственное действие поля на ядерную подсистему молекулы учтено в слагаемом  $(\vec{D}\vec{E})\Phi_n$ . Модификация электронных термов за счёт эффектов поля, аналогичных рассматриваемым в [106], входит в уравнение (4) в виде временной зависимости  $V_n^{(eff)}(\vec{R}, t)$ . Если по тем, или иным причинам вклад модификации электронных термов в колебания мал по сравнению с  $(\vec{D}\vec{E})\Phi_n$ , этой зависимостью можно пренебречь.

### 2.2.1. Разностная схема

Приступая к численному решению нестационарного уравнения Шрёдингера, определим его размерность. Из записи видно, что изначально оно трёхмерно по пространству. Однако, в случае линейно поляризованного света уравнение (4) обладает аксиальной симметрией, то есть трехмерное уравнение сводится к двумерному. При введении сферических координат  $(r, \theta, \varphi)$  с осью  $Oz$ , направленной вдоль поляризации излучения, циклической является координата  $\varphi$ . То есть, проекция углового момента  $j_z$  ядерной подсистемы на ось  $Oz$  не изменяется. Если среда изначально не была специальным образом подготовлена (например, циркулярно поляризованным светом), то можно положить  $j_z = 0$  и не возвращаться к координате  $\varphi$  в дальнейшем. Качественно же результаты по колебательной динамике молекул могут быть воспроизведены и на одномерной модели. Итак, сначала мы рассмотрим численное моделирование одномерной системы в отсутствие поляризуемости электронной подсистемы, а затем процедуру моделирования и её особенности в трёхмерном (с учётом интеграла движения — двумерном) случае.

### 2.2.2. Одномерная система

Запишем уравнение Шрёдингера, описывающее колебательную динамику двухатомной гетероядерной молекулы во внешнем поле, в одномерном случае:

$$i\hbar \frac{\partial \psi(x,t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2 \psi(x,t)}{\partial x^2} + V(x,t)\psi(x,t) - qx E(t)\psi(x,t). \quad (7)$$

Здесь  $\psi(x,t)$  — волновая функция ядерной подсистемы на нижнем электронном терме,  $x$  — межъядерное расстояние,  $qx$  — эффективный дипольный момент ядерной подсистемы,  $V(x)$  — эффективный потенциал ядер.

В дальнейшем нас будут интересовать заселённости различных колебательных состояний и вероятность диссоциации. Значения вычислялись через разложение волновой функции системы по связанным состояниям. Пусть  $\{\varphi_n(x)\}$  — набор  $N$  волновых функций стационарных связанных состояний в потенциале Морзе,  $n$  принимает значения от 0 до  $N-1$ . Пусть также известна волновая функция  $\psi(x)$  в некоторый момент времени. Тогда вероятность заселения состояния с номером  $n$  определяется соотношением

$$P_n = \left| \int_0^{+\infty} \varphi_n^*(x)\psi(x,t)dx \right|^2, \quad (8)$$

а вероятность диссоциации, как “вероятность ненахождения в связанном состоянии”:

$$W_d = 1 - \sum_{n=0}^{N-1} P_n, \quad (9)$$

$$W_d = 1 - \sum_{n=0}^{N-1} \left| \int_0^{+\infty} \varphi_n^*(x)\psi(x,t)dx \right|^2. \quad (10)$$

Хорошей аппроксимацией для  $V(x)$  является потенциал Морзе [58]. Он был использован в качестве модельного.

$$V(x) = D \left( e^{-2\alpha \frac{x-x_0}{x_0}} - 2e^{-\alpha \frac{x-x_0}{x_0}} \right). \quad (11)$$

Здесь  $D$  — глубина потенциальной ямы,  $x_0$  — равновесное расстояние между ядрами,  $\alpha$  — безразмерный параметр.

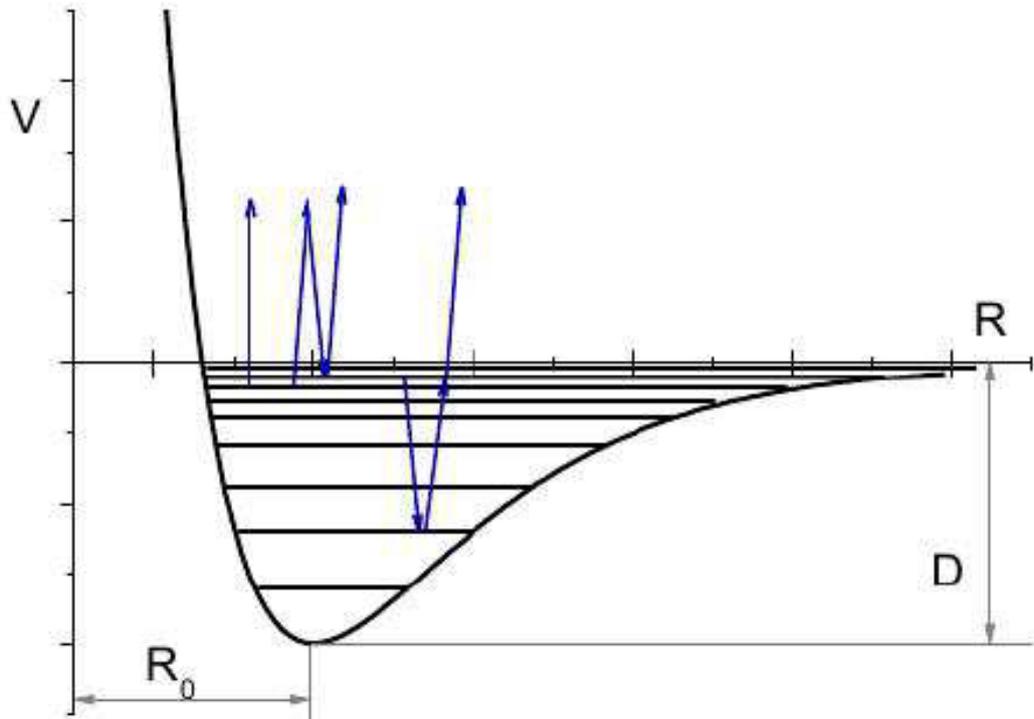


Рисунок 3. Схематическое изображение вкладов в диссоциацию от рамановских переходов в потенциале Морзе

Подбор параметров, соответствующих реальным системам, был проведён исходя из значений колебательного кванта в невозбуждённом состоянии, потенциала диссоциации и межъядерного расстояния. В потенциале Морзе задача на собственные функции и собственные значения имеет приближённое аналитическое решение, которое неоднократно описывалось. В целях повышения точности было организовано также численное решение стационарного уравнения Шрёдингера.

Согласно намеченным шагам решения, с целью анализа колебательной динамики молекул во внешнем поле сначала было реализовано численное решение стационарной задачи. Для молекулярной системы был найден численно спектр колебаний, а так же соответствующие волновые функции.

Алгоритм решения представляет собой итерационную процедуру, основанную на построении так называемых  $LR$ —разложений матриц.

Затем решалось нестационарное уравнение Шрёдингера (7). Эффективным методом численного интегрирования нестационарного уравнения Шрёдингера является использование метода Кранка—Николсона. Метод заключается в совместном применении явной и неявной схем решения уравнения типа теплопроводности с комплексными коэффициентами. Шаблон схемы представлен на рисунке 4.

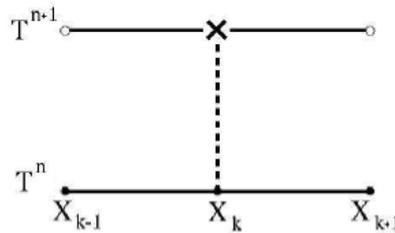


Рисунок 4. Шаблон схемы Кранка—Николсона

Схема Кранка—Николсона является безусловно сходящейся. Запишем конечно—разностную схему для приведённого шаблона:

$$i\hbar \frac{\psi_k^{n+1} - \psi_k^n}{\tau} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{2} \left( \frac{\psi_{k-1}^{n+1} - 2\psi_k^{n+1} + \psi_{k+1}^{n+1}}{h^2} + \frac{\psi_{k-1}^n - 2\psi_k^n + \psi_{k+1}^n}{h^2} \right) + \frac{1}{2} V(x_k)(\psi_k^{n+1} + \psi_k^n) - \frac{1}{2} q x_k (E(t^n)\psi_k^n + E(t^{n+1})\psi_k^{n+1}). \quad (12)$$

Здесь  $\psi_k^n$  — искомая сеточная функция. Верхним индексом будем обозначать номер шага по времени, нижним — номер шага по координате.  $\tau$  — величина временного шага,  $h$  — величина пространственного шага.

После преобразований может быть получена система линейных уравнений на  $\psi_k^{n+1}$ , связывающая значения на временном шаге  $n+1$  с уже известными значениями на шаге  $n$ :

$$\begin{cases} \psi_k^{n+1} = 0, & k = 0, \\ \psi_{k-1}^{n+1} + A_k^{n+1} \psi_k^{n+1} + \psi_{k+1}^{n+1} = -\psi_{k-1}^n - (A_k^n)^* \psi_k^n - \psi_{k+1}^n, & 0 < k < K - 1, \\ \psi_k^{n+1} = 0, & k = K - 1. \end{cases} \quad (13)$$

$$A_k^n = -1 + i \frac{4\mu\hbar^2}{\tau\hbar} - \frac{2\mu\hbar^2}{\hbar^2} V(x_k) + \frac{2\mu\hbar^2}{\hbar^2} q x_k E(t^n). \quad (14)$$

Здесь  $K$  — число точек сетки по пространству. Полученная система уравнений имеет трёхдиагональную матрицу, что существенно сокращает объём вычислений. Для её решения использовался метод построения  $LU$ —разложения, родственного методу прогонки.

Заключительным шагом являлось получение зависимостей (8), (9) для интерпретации. Для этого интегралы, фигурирующие в (8), (9), брались численно с подстановкой в качестве  $\varphi_n$  и  $\psi$  результатов численного решения стационарной и нестационарной задач соответственно.

### 2.2.3. Трёхмерная система

Для решения трёхмерной (с учётом интеграла движения  $j_z$  — двумерной) задачи удобно перейти в сферическую систему координат  $(r, \theta, \varphi)$  с осью  $Oz$ , направленной вдоль поляризации излучения:

$$i\hbar \frac{\partial \psi(r, \theta, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_{r, \theta, \varphi} \psi(r, \theta, t) + V^{(eff)}(r) \psi(r, \theta, t) - q^{(eff)} E(t) r \cos \theta \cdot \psi(r, \theta, t), \quad (15)$$

Возникает вопрос о том, какую сетку следует использовать в численном решении. Оказывается эффективным совместное использование обыкновенной сетки по координате  $r$  и разложения по сферическим гармоникам. С точки зрения дискретизации это означает выбор другого базиса разложения по угловой координате. Вместо “гребёнки Дирака” в качестве базисных функций выступают полиномы Лежандра  $P_j(\cos \theta)$ . Здесь уже учтён тот факт, что  $j_z=0$ . Подставив решение в виде

$$\psi(r, \theta, t) = \sum_{j'} \frac{u_{j'}(r, t)}{r} Y_{j', m=0}(\theta), \quad (16)$$

затем, домножив на сферическую гармонику  $Y_{j, m=0}(\theta)$  и проинтегрировав по углу, получим уравнения на радиальные части волновой функции  $u_n(r, t)$ :

$$i\hbar \frac{\partial u_j}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2 u_j}{\partial r^2} + \left( V(r) + \frac{\hbar^2 j(j+1)}{2\mu r^2} \right) u_j - qE(t)r \left( \beta_{j+1}^j u_{j+1} + \beta_{j-1}^j u_{j-1} \right) \quad (17)$$

$$\beta_{j+1}^j = \frac{j+1}{\sqrt{(2j+1)(2j+3)}}, \quad (18)$$

$$\beta_{j-1}^j = \frac{j}{\sqrt{(2j-1)(2j+1)}}$$

Как видно из этой записи, связанными оказываются компоненты, соответствующие разным  $j$ . Вследствие этого при записи разностной схемы матрица системы уже не будет трёхдиагональной. Поясним на примере расчёта, включающего две сферические гармоники. Система уравнений на радиальные компоненты волновой функции для схемы Кранка—Николсона выглядит тогда следующим образом:

$$\left( \begin{array}{ccc|ccc} * & & & & & \\ * & * & * & & * & \\ & * & * & * & & \\ & & * & * & * & \\ & & & & * & \\ \hline & * & & * & * & * \\ & & * & * & * & * \\ & & & * & * & * \\ & & & & * & * \\ & & & & & * \end{array} \right) \begin{pmatrix} (u_{j=0})_0^{n+1} \\ \dots \\ \dots \\ \dots \\ (u_{j=0})_{K-1}^{n+1} \\ (u_{j=1})_0^{n+1} \\ \dots \\ \dots \\ \dots \\ (u_{j=0})_{K-1}^{n+1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ F_{j=0}(\{u^n\})_1 \\ \dots \\ F_{j=0}(\{u^n\})_{K-2} \\ 0 \\ 0 \\ F_{j=1}(\{u^n\})_1 \\ \dots \\ F_{j=1}(\{u^n\})_{K-2} \\ 0 \end{pmatrix} \quad (19)$$

Звёздочками обозначены места, на которых в матрице системы стоят отличные от 0 коэффициенты. Нули в правой части возникают как следствие граничных условий:

$$\begin{cases} (u_j)_0^{n+1} = 0, \\ (u_j)_{K-1}^{n+1} = 0. \end{cases} \quad (20)$$

$\{F_j(\{u^n\})\}$  — линейные комбинации значений  $\{u^n\}$ , построенные аналогично (14). Компоненты матрицы системы в правом верхнем и левом нижнем блоках связаны с наличием  $\cos\theta$  в правой части нестационарного уравнения Шрёдингера (15). Физически они отвечают за ориентирование молекул внешним полем, или, что то же самое, за перезаселение различных вращательных состояний. Они же представляют сложность для вычислений, так как полученная матрица не является трёхдиагональной, и алгоритмы, применимые для быстрого решения одномерной задачи, напрямую здесь использованы быть не могут. Явная и частично—явная конечно—разностные схемы являются неприменимыми в силу жёстких условий на величину шага. При их невыполнении происходит значительный рост нормы волновой функции, что не позволяет выделить из решения физически значимые результаты. С целью проведения вычислений с заданным шаблоном была применена итерационная процедура. Её смысл заключается в проведении нескольких итераций на каждом шаге:

1. Нулевая итерация производится согласно частично—явной схеме
2. Полученное решение подставляется вместо неизвестных в слагаемые, соответствующие связи различных сферических гармоник в схему Кранка—Николсона (в результате, например, из системы исчезают правый верхний и левый нижний блоки)
3. Производится решение полученной трёхдиагональной системы (реализован метод  $LR$ —разложения)
4. Полученное решение в случае достаточной точности принимается на следующий временной шаг. В случае недостаточной точности производится переход на пункт 2.

При проведении достаточного числа итераций по приведённому алгоритму удаётся существенно повысить точность и сократить машинное время, затрачиваемое на вычисления.

### 2.3. Воздействие однократного импульса

При исследовании колебательной динамики двухатомных гетероядерных молекул во внешнем лазерном поле можно выделить два типа молекул: молекулы с большими значениями колебательного кванта и молекулы с малыми значениями колебательного кванта. Здесь термины “большой” и “малый” подразумевают отношение энергии колебательного кванта к максимальной диссоциационной ширине колебательных уровней, достижимой в не слишком сильных полях и вычисленной в рамках золотого правила Ферми. При вычислениях в качестве начальных состояний были выбраны достаточно высокие колебательно возбуждённые состояния молекул. Это связано с наличием двух существенных обстоятельств. Во—первых, как было сказано выше, интерференционная стабилизация атомов относительно ионизации, исследовавшаяся ранее, возникает при ионизации ридберговских состояний атома. Мы же будем рассматривать схожие процессы для ядерной подсистемы молекулы. Во—вторых, это важно с практической точки зрения. Дело в том, что в ходе протекания химических реакций промежуточный комплекс находится в колебательно возбуждённом состоянии. Так как химическая реакция является неравновесным процессом, то распределение заселённости по колебательным уровням не является термализованным. Таким образом, для различных приложений фемтохимии, в частности для управления протеканием химических реакций, важным является случай, когда изначально заселена узкая полоса возбуждённых колебательных состояний.

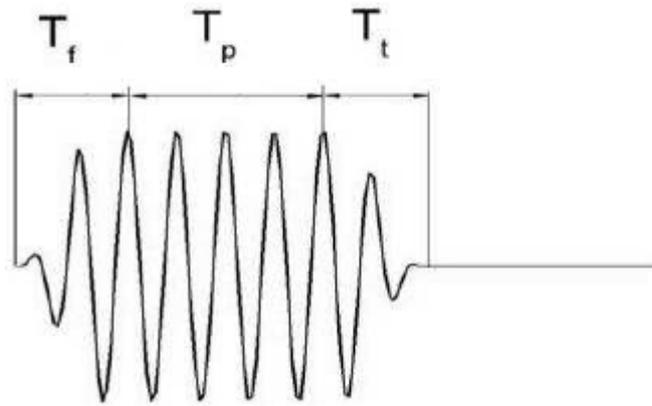


Рисунок 5. Вид импульса, использовавшегося при решении нестационарного уравнения Шрёдингера

В расчётах использовалась сглаженная трапецевидная форма импульса, изображённая на рисунке 5.  $T_f$ ,  $T_p$  — длительности фронтов и плато импульса соответственно. Во избежание появления нефизических эффектов, таких как приобретение скорости свободными частицами в направлении поляризации к моменту окончания импульса, все перечисленные длительности должны составлять целое число периодов оптического поля.

### 2.3.1. Одномерная система

#### Колебательная динамика молекулы с большими значениями колебательного кванта (HD)

Рассмотрим поведение молекулы с большим значением колебательного кванта в сильном световом поле. В качестве параметров для модельного потенциала были взяты параметры соединения HD. Глубина потенциальной ямы  $D=4.75\text{eV}$ , молекула имеет 18 связанных состояний. Энергия нижнего колебательного кванта —  $0.5\text{eV}$ . Характерные зависимости были получены для начальных состояний с энергией связи около  $0.6\text{eV}$ . Параметры потенциала приведены в таблице 1.

Таблица 1. Параметры потенциала Морзе для молекулы HD

$D$ , eV	4.75
$\alpha$	1.44
$R_0$ , Å	0.75

Рассмотрим действие поля на систему с начальными состояниями с энергией связи  $E_{\text{bound}} \sim 0.6 \text{ eV}$  с энергией кванта поля  $3 \text{ eV}$ . На рисунке 6 представлена временная динамика диссоциации в этом случае. Тёмной линией показана огибающая светового импульса. Полученная зависимость раскрывает ряд интересных деталей процесса фотодиссоциации. На зависимости виден целый набор частот. Частота, соответствующая расстоянию между большими пиками равна частоте перехода между начально заселёнными уровнями. Она является минимальной выраженной частотой. Максимальная из обнаруженных частот — частота второй гармоники лазерного излучения. Во временной зависимости вероятности диссоциации заметны большие скачки, которые практически полностью нивелируются к концу импульса. По уровню остаточной диссоциации можно сказать что даже большие по абсолютному значению поля являются слабыми по отношению к колебательной подсистеме данной молекулы на этой частоте. При такой интенсивности доминирующим будет отклик электронной подсистемы, в то время как непосредственным откликом ядерной подсистемы молекулы можно пренебречь. В чём причина такого поведения ядерной подсистемы молекулы?

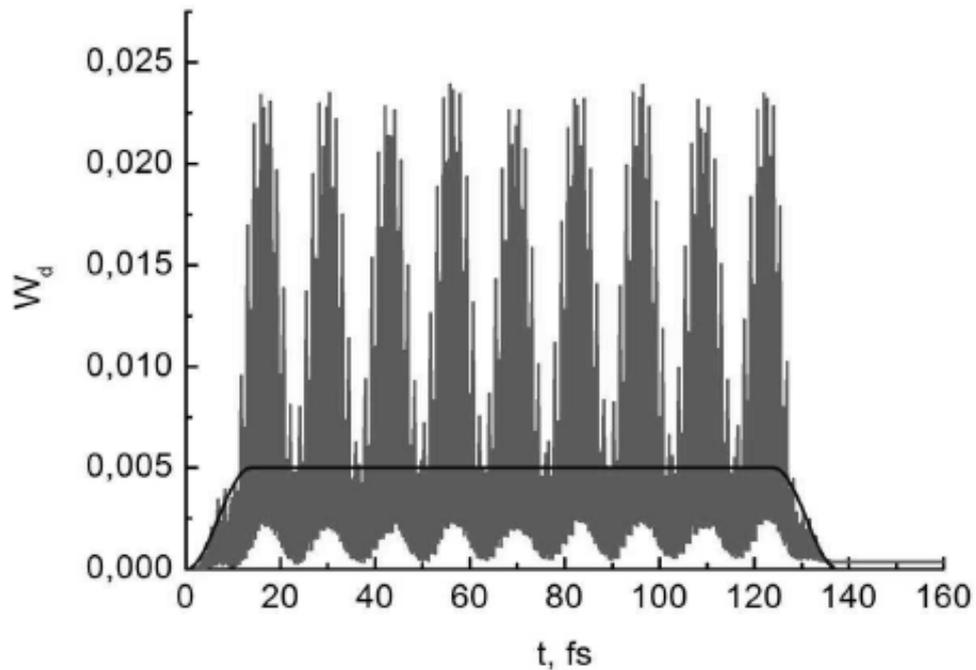


Рисунок 6. Зависимость вероятности диссоциации системы от времени при энергии кванта  $0.3\text{eV}$ . Чёрная линия – огибающая импульса

Квантовомеханическое объяснение заключается в следующем: квант поля  $3\text{eV}$  обеспечивает выход системы глубоко в диссоциационный континуум. Для переходов в состояния континуума с ростом энергии состояния быстро спадает соответствующий матричный элемент дипольного момента системы. То есть, матричный элемент дипольного момента “связанное состояние — континуум” оказывается слишком мал для обеспечения диссоциации. Можно дать результату и классическое объяснение. Действуя полем с частотой  $3\text{eV}$  на систему с собственной частотой малых колебаний  $0.5\text{eV}$ , мы подвергаем её сильно нерезонансному воздействию, в результате чего малой оказывается амплитуда колебаний ядер. Из обоих приведённых рассуждений следует, что для получения значительной диссоциации необходимо снизить частоту излучения. При этом для наблюдения интерференционных эффектов необходимо, чтобы энергия кванта излучения превышала энергию связи начальных состояний. С целью оптимального выбора частоты была получена зависимость вероятности диссоциации системы импульсом фиксированной длительности и фиксированной интенсивности от его частоты (рисунок 7).

Наблюдаемый ход зависимости ожидаем и соответствует указанному выше убыванию матричного элемента дипольного момента.

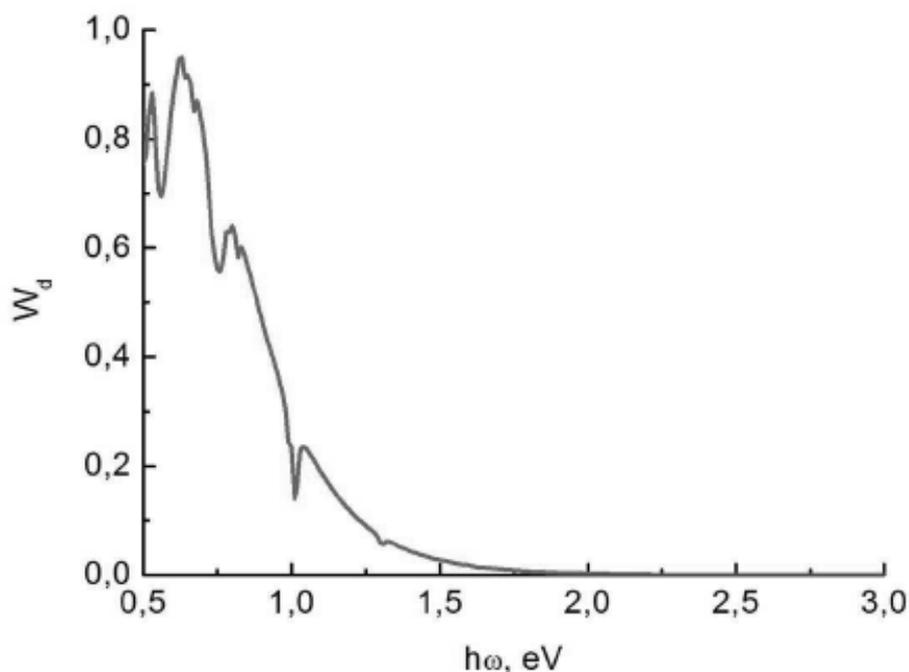


Рисунок 7. Зависимость вероятности диссоциации от энергии кванта излучения при фиксированной интенсивности и длительности импульса

Однако, на фоне общего хода зависимости есть ярко выраженные минимумы. Механизм их возникновения был установлен. Диссоциация в окрестности этих минимумов оказывается подавленной благодаря резонансным переходам в нижележащие колебательные состояния. При значении частоты, близком к частоте перехода вниз возникают осцилляции заселённости между уровнями, аналогичные осцилляциям Раби, в результате которых суммарный выход в континуум оказывается меньше ожидаемого. Для подтверждения этой гипотезы были проанализированы динамика заселённостей и динамика диссоциации при частотах вблизи минимумов кривой на рисунке 8.

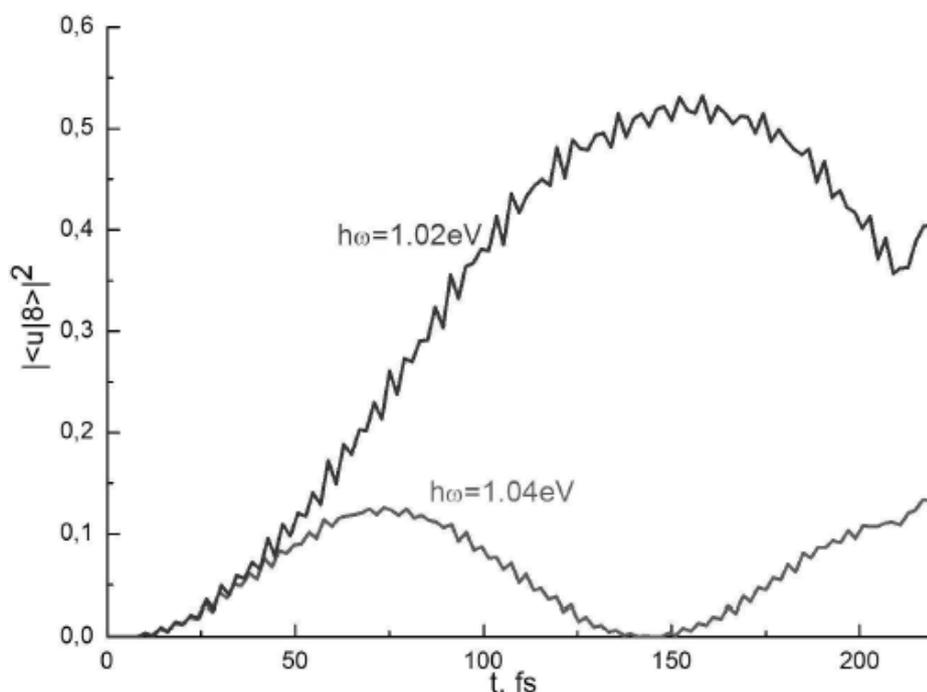


Рисунок 8. Зависимости заселённости нижележащего связанного состояния от времени при квазарезонансной связи.

Как следует из графиков на рисунке 8, осцилляции типа осцилляций Раби действительно присутствуют в системе, и состояния, расположенные по энергии приблизительно на  $\hbar\omega$  ниже исходного, эффективно заселяются. Также был проведён ряд расчётов, демонстрирующих зависимость частоты таких осцилляций от интенсивности излучения. Интересно рассмотреть влияние переходов V—типа на динамику диссоциации (рисунок 9). Оно проявляется в наличии на кривой зависимости вероятности диссоциации от времени чередования промежутков быстрой и медленной диссоциации. На фоне этого хода диссоциации сохраняется структура с частотой, соответствующей разности энергий изначально заселённых уровней, что хорошо видно на врезке 9(a). При снижении частоты поля переходы V—типа смещаются в более плотную область спектра колебаний молекулы. Поэтому одновременно могут происходить переходы в различные нижележащие состояния, что делает картину более сложной (рисунок 9б), тем не менее, характер зависимостей сохраняется.

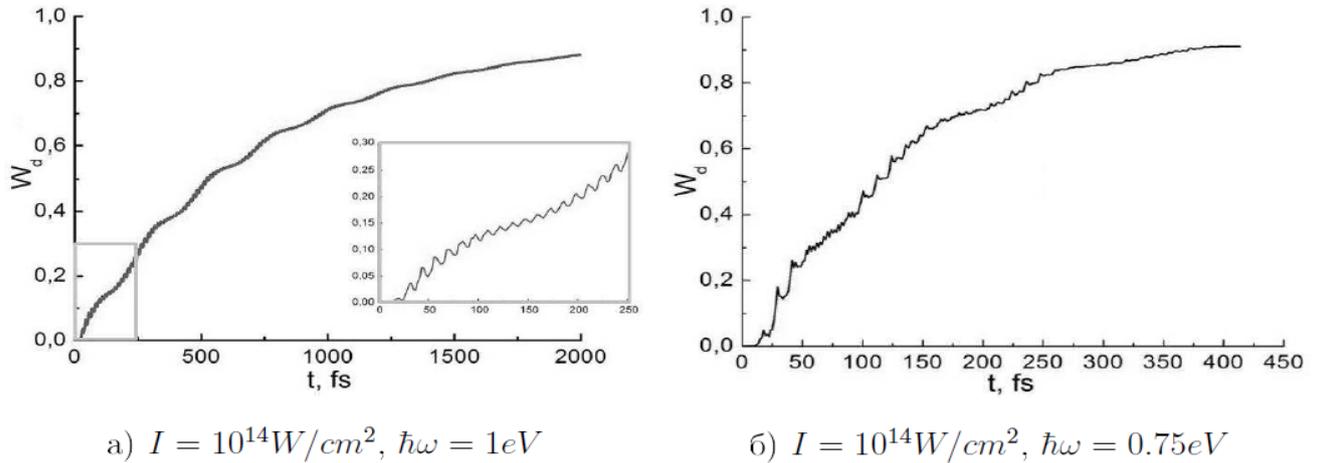


Рисунок 9. Зависимости вероятности диссоциации от времени для двух различных значений энергии кванта излучения

Какие выводы можно сделать из приведённых фактов относительно интерференционной стабилизации? Выводы могут быть сделаны используя аналитические предсказания [55] в модели “2 уровня + континуум”. Используем выражение (1). Заметим, что величина  $\Gamma$  в слабом поле есть не что иное, как наклон зависимости вероятности диссоциации  $W_d(t)$  в интервале начальных времён. Разность энергий  $E_1$  и  $E_2$  — это период пиков на графике на рисунке б и на врезке рисунка 9а. Стабилизация наступает при условии  $\Gamma > E_1 - E_2$ . Кроме того, надо учесть, что время распада состояния в слабом поле обратно пропорционально интенсивности, или  $\Gamma \sim I$ . Исходя из таких соображений, для оценки значений можно сказать, что стабилизация наступит при такой интенсивности, при которой время существенного роста вероятности диссоциации будет меньше расстояния между пиками рисунка 9а. Оценка на значение интенсивности в молекуле HD даже в поле низкой частоты даёт значение  $10^{16} \text{W/cm}^2$ . Но при этой интенсивности доминировать будут процессы, связанные с электронными переходами в молекуле. То есть, интерференционная стабилизация  $\Lambda$ —типа относительно диссоциации в такой молекулярной системе недостижима. Существует и более наглядное объяснение этого явления. Во внешнем поле каждый из колебательных уровней молекулы испытывает диссоциационное уширение. Критерий стабилизации — перекрытие диссоциационных ширин соседних колебательных уровней.

Сильносвязанные молекулы, такие как HD, обладают большими значениями колебательного кванта. Значит, и расстояние между колебательными уровнями велико. Тогда для их перекрытия необходима большая интенсивность излучения. Отсюда следуют условия на параметры молекулы и излучения, выполнение которых необходимо для наблюдения фотостабилизации:

1. Молекула должна обладать достаточно плотным колебательным спектром (малыми значениями колебательного кванта) для того, чтобы происходило перекрытие колебательных уровней во внешнем поле

2. Молекула должна находиться в высоком колебательно возбуждённом состоянии, чтобы скорость диссоциации была высока

3. Лазерное излучение должно иметь невысокую частоту, чтобы матричный элемент “связанное состояние — континуум” был достаточно большим

Таким образом, особый интерес для нас будут представлять системы с малыми значениями колебательного кванта. Практически данный результат интересен с точки зрения фемтохимии, так как очень малыми значениями колебательного кванта обладают комплексные соединения. Они же очень часто возникают в промежуточные стадии химических реакций. В частности, все реакции обмена в водной среде протекают через так называемые аквакомплексы. При наличии нескольких конкурирующих процессов фотостабилизация могла бы селективно замедлить распад одного из комплексов и подавить протекание соответствующей реакции.

### **Колебательная динамика молекулы с малыми значениями колебательного кванта (I<sub>Br</sub>)**

В качестве параметров модельной молекулы с малыми значениями колебательного кванта были взяты характеристики I<sub>Br</sub>.

Таблица 2. Параметры потенциала слабосвязанной молекулы

$D$ , eV	1.3
$\alpha$	5
$R_0$ , A	2.5

Спектр молекулы с параметрами, указанными в таблице 2, содержит 48 колебательных уровней. Зависимость энергии связи уровня от колебательного квантового числа приведена на рисунке 10.

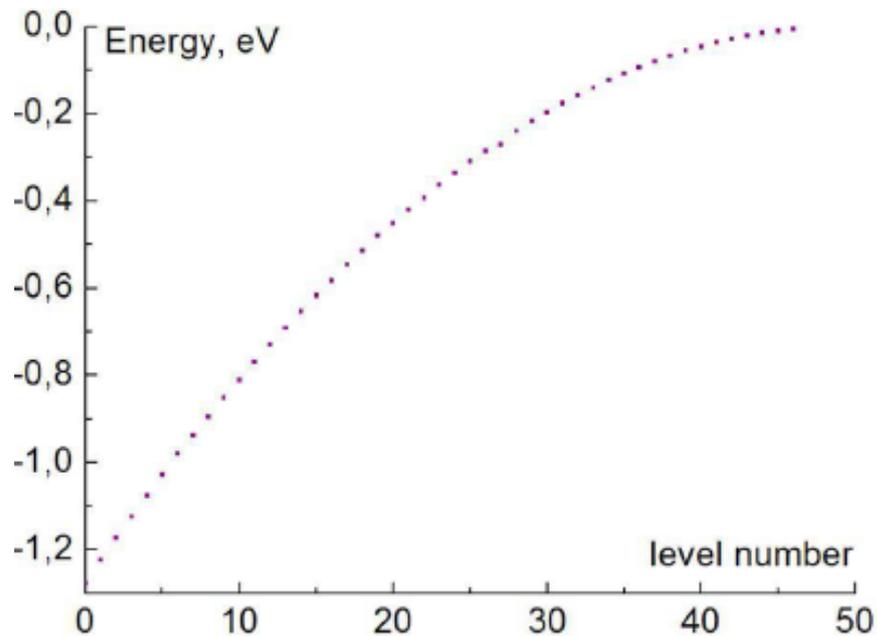


Рисунок 10. Колебательный спектр слабо связанной модельной молекулы для исследования стабилизации

Колебательный спектр модельной системы гораздо более плотный, чем спектр HD. Таким образом, он лучше соответствует первому из сформулированных выше критериев. Принимая во внимание тот факт, что в настоящее время частота излучения при генерации ультракоротких импульсов может достигать десятых долей электронвольта и сопоставляя это с критерием 3, в качестве несущей частоты импульсов было выбрано значение 0.1eV.

## Однофотонный выход в континуум

Для получения канонической картины интерференционной стабилизации в качестве начальных условий была взята система с заселённой группой колебательных состояний около  $\nu=39$ . Энергия связи этих уровней имеет значение  $0.05\text{eV}$ , что позволяет говорить об однофотонном выходе в диссоциационный континуум. При моделировании в слабом поле были воспроизведены результаты теории возмущений (рисунок 11)

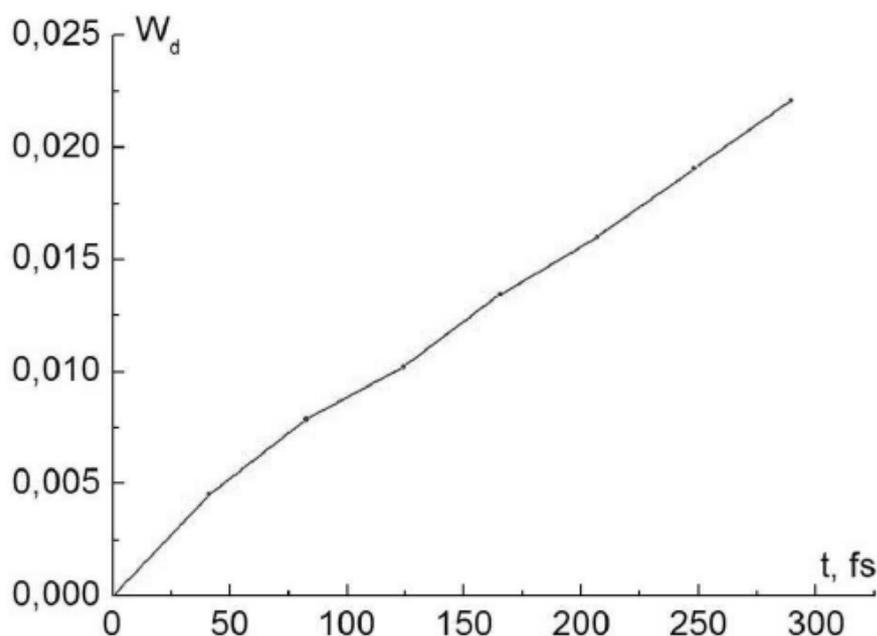


Рисунок 11. Зависимость вероятности диссоциации от времени для слабосвязанной молекулы при низкой интенсивности

Исходя из показателя роста вероятности диссоциации и значения разности энергий между соседними уровнями была проведена оценка на порог стабилизации. В приведённой системе при диссоциации из группы состояний около  $\nu=39$  стабилизационные эффекты должны возникнуть при интенсивности излучения  $I \sim 10^{11} \text{W/cm}^2$ . В качестве одного из признаков интерференционной стабилизации можно рассматривать эффективное заселение целой группы состояний в окрестности начальных, как результат когерентного перезаселения через состояния континуума. В связи с этим были рассмотрены распределения заселённости по колебательным уровням после окончания действия импульса. Параметры импульса были выбраны так:  $T_f=2T$ ,  $T_p=5T$ , где  $T=2\pi/\omega$ ,  $\omega$  — частота лазерного излучения.

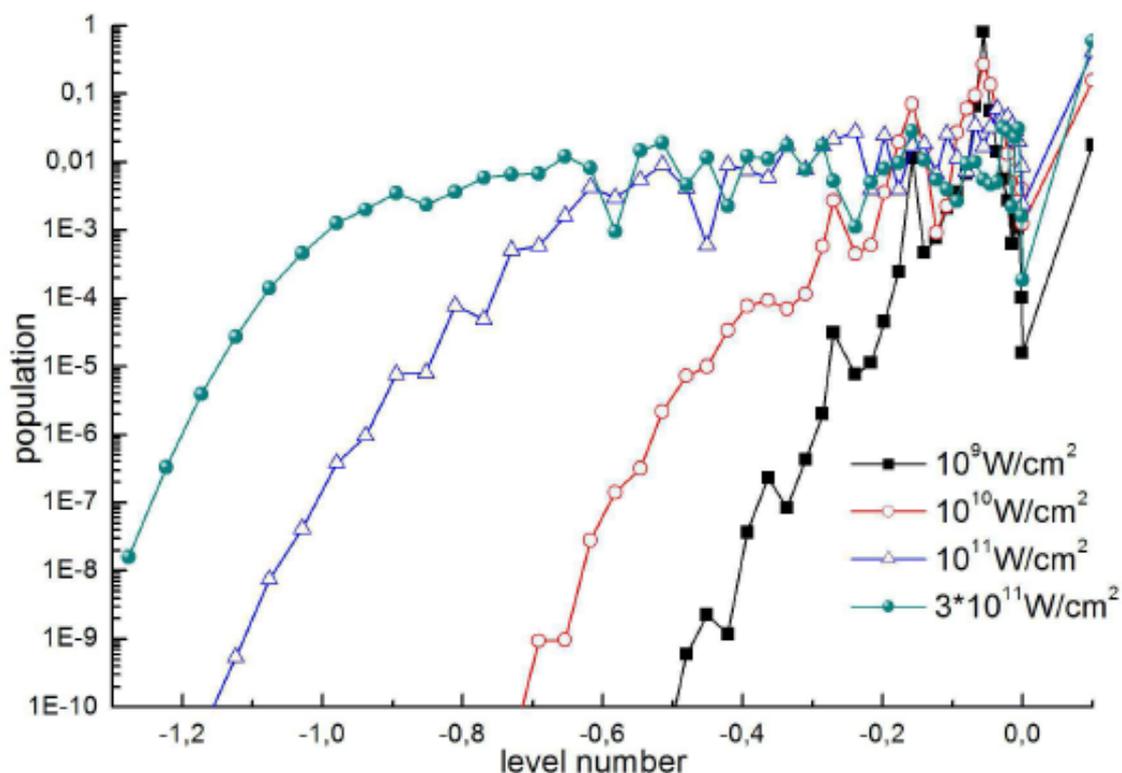


Рисунок 12. Перезаселение колебательных состояний молекулы для различных значений интенсивности при однофотонной связи с континуумом

На графиках 12 представлены зависимости заселённости связанных состояний от энергии уровня при различных значениях интенсивности. Ординаты крайних правых точек на кривых равны суммарным вероятностям диссоциации. Также заметно появление небольших максимумов ниже основного. Особое внимание следует обратить на область энергий связи около  $0.05\text{eV}$ . С ростом интенсивности пик, соответствующий начально заселённым состояниям, претерпевает значительное уширение. Природа этого уширения ясна из предыдущих рассуждений. Специфическая особенность молекулярного спектра заключается в невозможности отстройки от квазирезонансов с нижележащими состояниями. Таким образом, в молекулярной системе нельзя рассматривать стабилизацию  $\Lambda$ —типа отдельно от переходов в нижележащие состояния. Это происходит из—за того, что для стабилизации относительно диссоциации в молекулярной системе необходим плотный спектр, что практически и означает невозможность отстройки от резонансов с нижележащими состояниями.

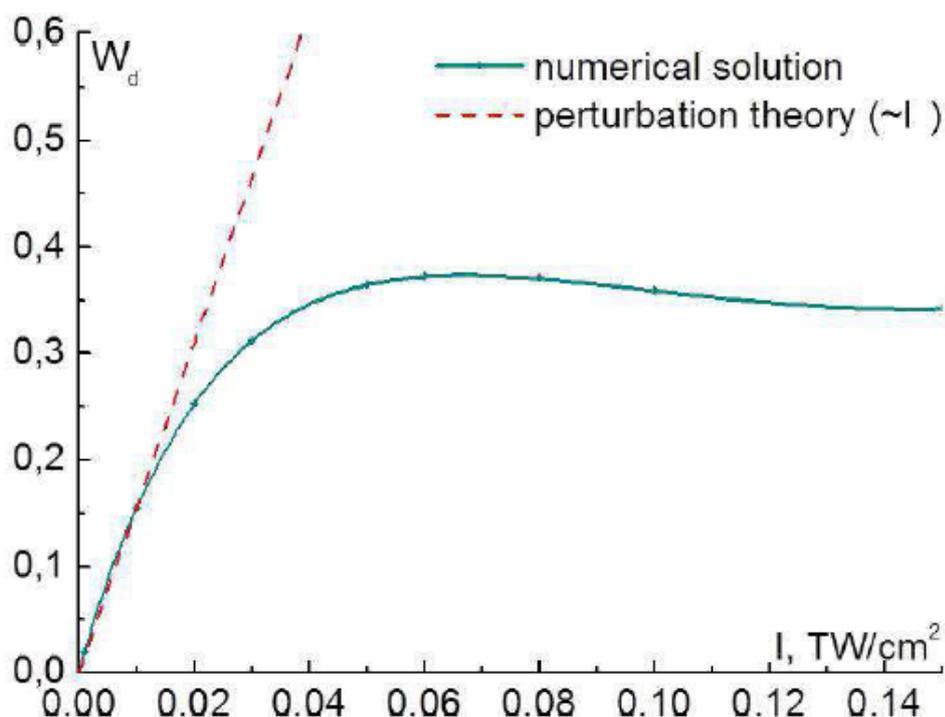


Рисунок 13. Зависимость вероятности диссоциации от интенсивности при однофотонной связи с колебательным континуумом. Штриховая линия – золотое правило Ферми, сплошная – результат численного решения нестационарного уравнения Шрёдингера

Сама зависимость вероятности диссоциации от интенсивности представлена на рисунке 13. Она является самой важной в этом разделе. Результаты численного моделирования напрямую подтверждают наличие стабилизации в модельной системе. Теория возмущений для однофотонного выхода в континуум предсказывает линейный рост вероятности диссоциации с интенсивностью. На самом деле, начиная с некоторого значения, вероятность диссоциации перестаёт расти с ростом интенсивности, а затем падает. При этом оценка на пороговую интенсивность излучения, данная выше, по порядку совпадает с действительным пороговым значением. Таким образом, впервые установлено наличие интерференционной стабилизации гетероядерной молекулярной системы относительно диссоциации. В процессе взаимодействия молекулярной системы с излучением происходит формирование колебательного пакета состояний, расположенных по амплитуде и сфазированных таким образом, что система демонстрирует устойчивость по отношению к внешнему воздействию. В смысле квазиэнергий падение

вероятности диссоциации с интенсивностью обозначает выделение медленно распадающихся квазиэнергетических состояний.

### Многофотонный выход в континуум

На практике большой интерес может представлять ситуация, когда исходная молекула, либо молекулярный ион находится в менее высоком возбуждённом колебательном состоянии. Увеличение частоты лазерного излучения приведёт к падению значения матричного элемента дипольного момента переходов. Поэтому целесообразно сохранить низкое значение частоты лазерного поля, но рассматривать процессы более высокого порядка, чем первый (в терминах теории возмущений). В этом разделе рассмотрен выход в диссоциационный континуум из состояния с энергией связи  $0.45\text{eV}$  под действием интенсивного поля частоты  $0.1\text{eV}$ . Согласно теории возмущений при таких параметрах диссоциация должна протекать как процесс пятого порядка. В сильном поле степенной зависимости нет ни по времени, ни по интенсивности. В качестве интересного примера можно привести временную динамику диссоциации в сильном поле.

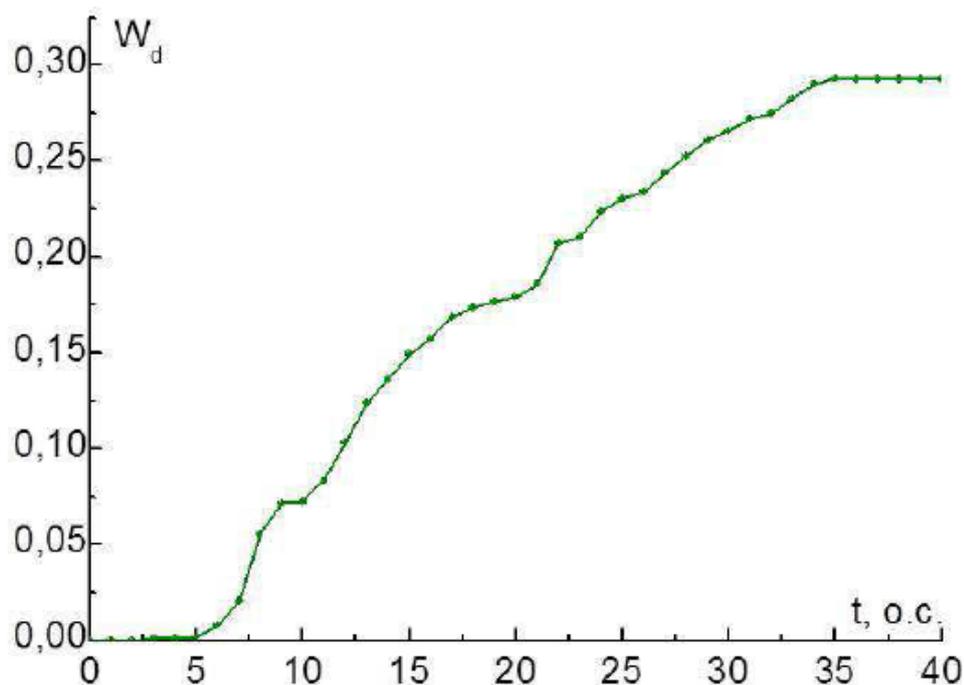


Рисунок 14. Зависимость вероятности диссоциации от времени при многофотонной связи с колебательным континуумом

Зависимость вероятности диссоциации от времени для значения интенсивности  $10^{11} \text{ W/cm}^2$  приведена на рисунке 14. Полученная зависимость обладает видом, характерным для ионизации при наличии фотостабилизации. Во—первых, на кривой заметны ступеньки, то есть диссоциация протекает неравномерно. Во—вторых, заметен спад скорости диссоциации даже при небольших значениях вероятности диссоциации. Механизм стабилизации в случае многофотонного выхода в континуум такой же, как и в однофотонном случае. Об этом свидетельствует распределение заселённостей по энергиям связанных состояний, представленное на графике 15.

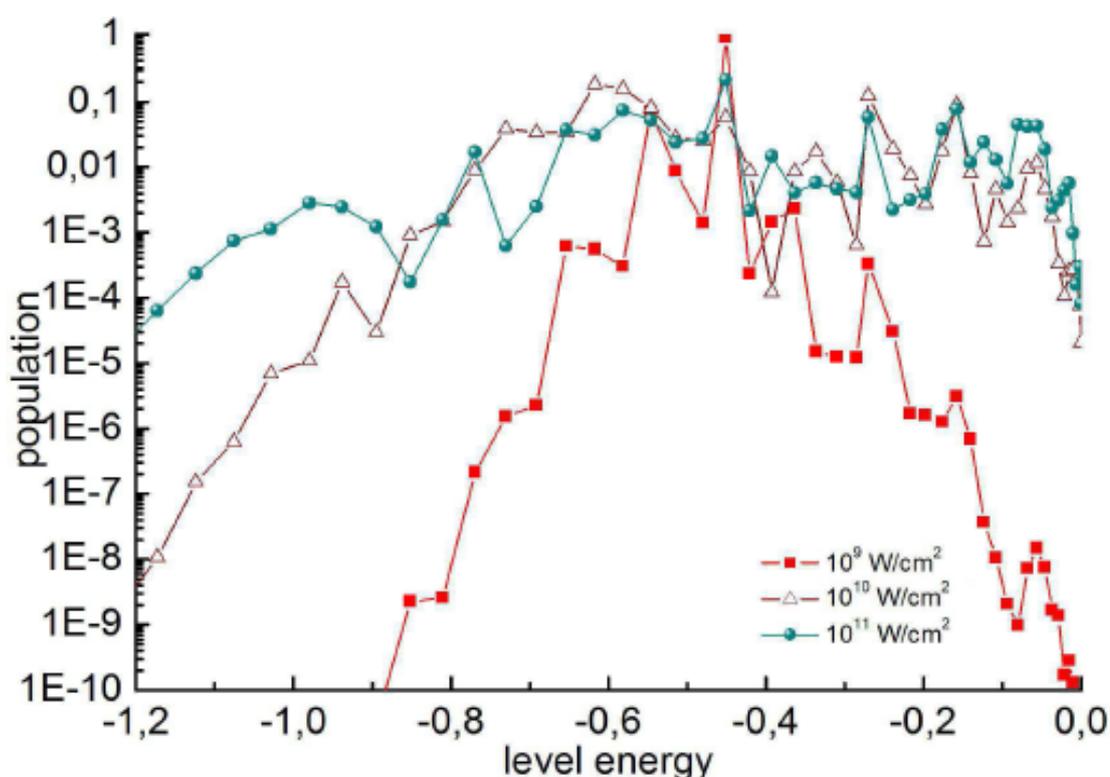


Рисунок 15. Перезаселение колебательных состояний молекулы для различных значений интенсивности при многофотонной связи с континуумом

В слабом поле прослеживается заселение групп состояний через  $0.1 \text{ eV}$  — частоту поля. Переходы есть как в вышележащие, так и в нижележащие состояния. В сильном поле заселённости выравниваются по уровню, что связано с когерентным перезаселением колебательных уровней системы с помощью переходов как  $\Lambda$ —, так и  $V$ — типов. Хорошо заметно уширение пика

около 40-го колебательного состояния (энергия связи  $0.05\text{eV}$ ). Его причины аналогичны уширению при однофотонном выходе в континуум.

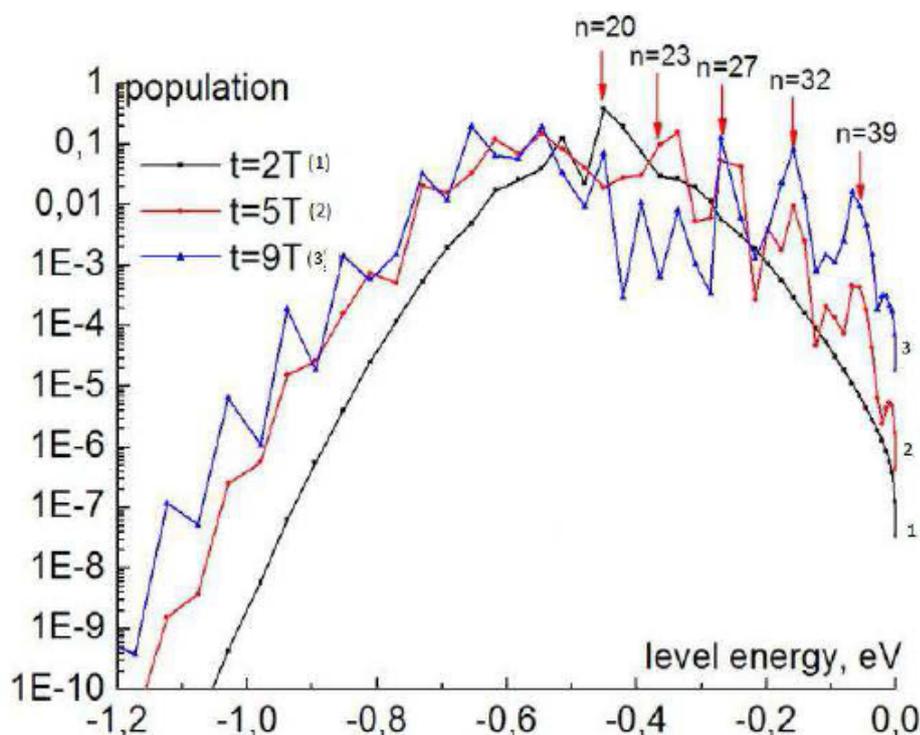


Рисунок 16. Перезаселение колебательных состояний молекулы для различных значений длительности импульса при многофотонной связи с континуумом

Интересно также рассмотреть временную эволюцию распределения заселённости. В течение импульса в сильном поле происходит сначала выделение пиков заселённости через квант внешнего поля, а затем выравнивание заселённости по некоторым группам состояний. Общая зависимость вероятности диссоциации модельной системы от интенсивности при фиксированной частоте излучения и длительности импульса представлена на рисунке 17. На ней уже нет участка спада, но есть существенное снижение скорости диссоциации по отношению к степенной зависимости, получаемой в рамках традиционной теории возмущений. Пунктирная прямая соответствует вероятности диссоциации, рассчитанной в пятом порядке теории возмущений, при этом составной матричный элемент брался, исходя из совпадения результатов численного расчета с теорией возмущений в асимптотике слабого поля.

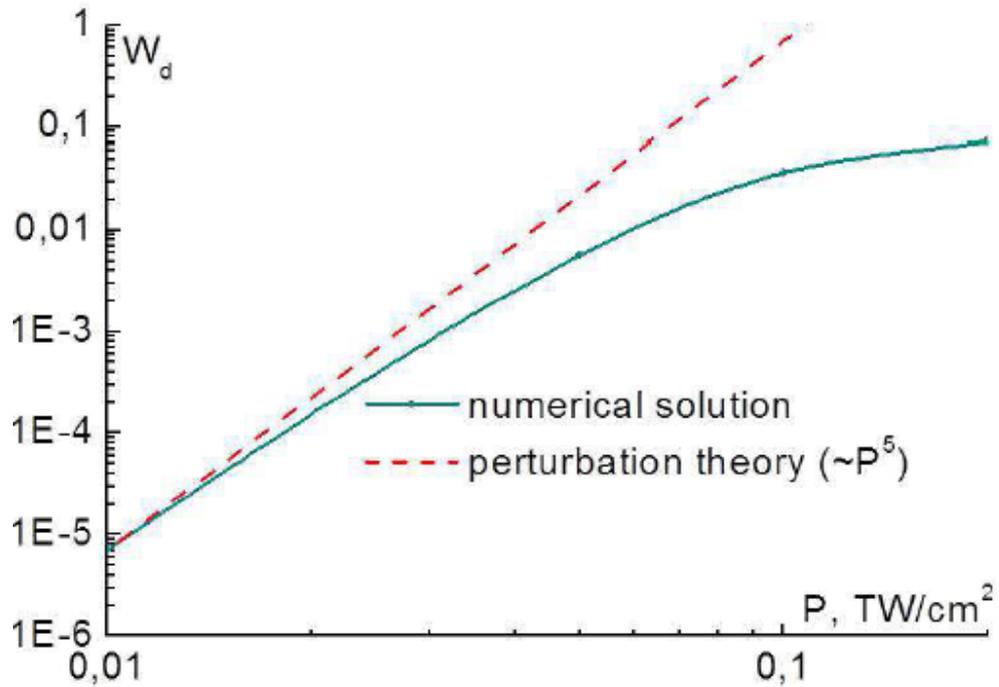


Рисунок 17. Зависимость вероятности диссоциации от интенсивности при однофотонной связи с колебательным континуумом. Штриховая линия – золотое правило Ферми, сплошная – результат численного решения нестационарного уравнения Шрёдингера

Таким образом, однозначно продемонстрировано, что стабилизация гетероядерной молекулы относительно процесса диссоциации имеет место и в случае многофотонного выхода в колебательный континуум.

### 2.3.2. Трёхмерная система

При исследовании действия квазимонохроматического излучения на модельную молекулярную систему также был обнаружен режим интерференционной стабилизации относительно процесса диссоциации. В этом случае в качестве начального состояния была взята суперпозиция высоко возбуждённых колебательных состояний с квантовыми числами  $\nu=37$  и  $39$  с одинаковой амплитудой вероятности, характеризующихся энергиями связи  $E_{37}=0.082\text{eV}$  и  $E_{39}=0.058\text{eV}$ . В численном эксперименте стабилизация проявляется, в первую очередь, в существенном отклонении вероятности диссоциации как функции интенсивности лазерного воздействия от зависимости, предсказываемой теорией возмущений. В рамках пертурбативного подхода вероятность диссоциации в импульсе с характерной

длительностью  $\tau$  может быть представлена в следующем виде:  $W_d(I) = 1 - \exp(-\Gamma(I)\tau)$ . Здесь  $\Gamma(I)$  – скорость диссоциации, зависящая от лазерной интенсивности и вычисляемая в соответствии с золотым правилом Ферми.

Полученная зависимость представлена на рисунке 18 пунктирной кривой. При этом коэффициент пропорциональности между скоростью диссоциации и интенсивностью определялся из наклона линейной зависимости вероятности диссоциации от интенсивности в слабых полях, полученной в численном счете (рисунок 18, сплошная кривая).

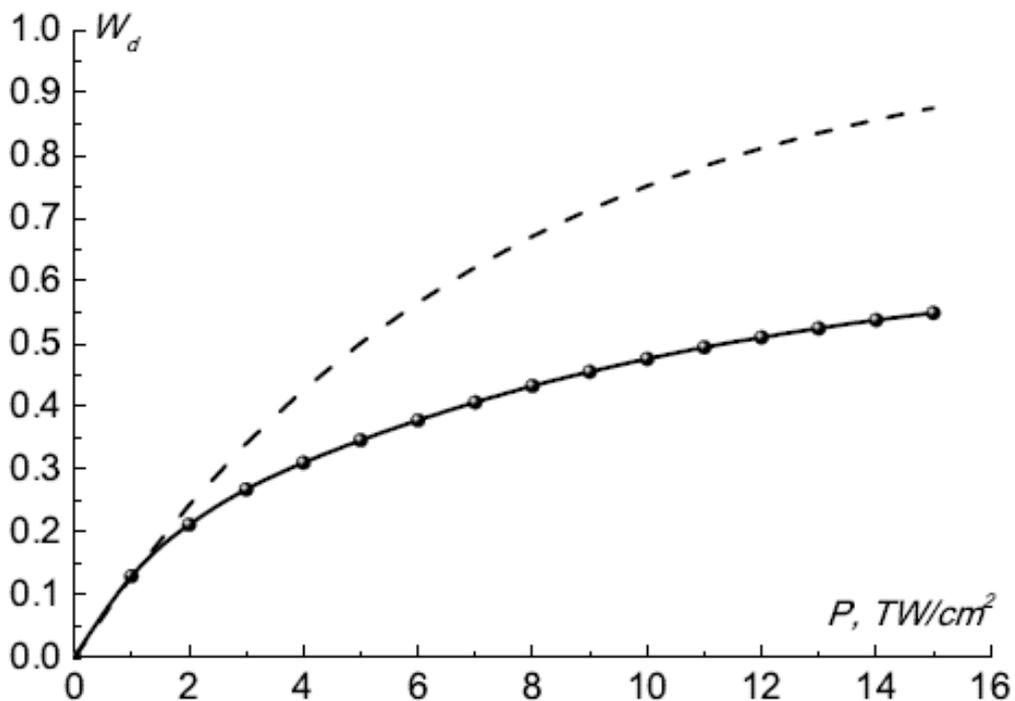


Рисунок 18. Зависимость вероятности диссоциации от интенсивности при однофотонной связи с континуумом для трёхмерной системы. Штриховая линия – обобщение золотого правила Ферми, сплошная – результат численного решения нестационарного уравнения Шрёдингера

Данные, представленные на рисунке 18, свидетельствуют о существенном подавлении процесса диссоциации в сильных полях. Интерференционная природа обнаруженной стабилизации подтверждается динамикой вероятности диссоциации в процессе лазерного воздействия, представленной на рисунке 19 для различных интенсивностей лазерного импульса. В случае сильных полей на зависимости вероятности диссоциации от времени в течение импульса наблюдается биэкспоненциальный распад состояния, характеризующийся

сначала быстрым, а затем гораздо более медленным выходом в колебательный континуум.

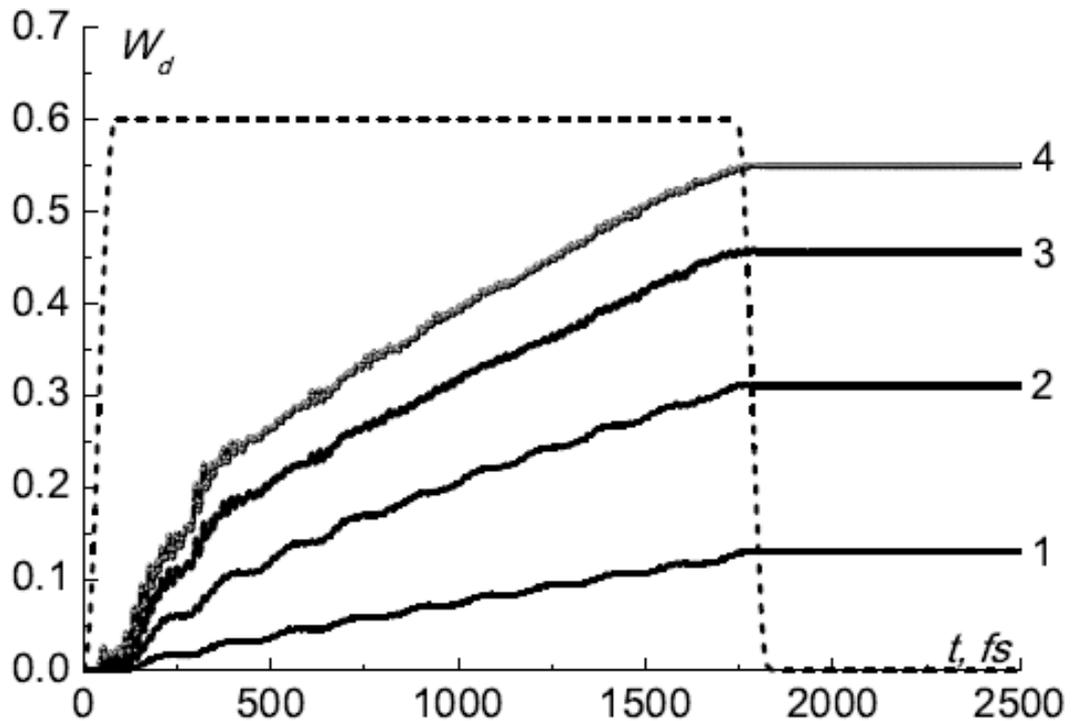


Рисунок 19. Зависимость вероятности диссоциации молекулы от времени для интенсивности (1) 1, (2) 4, (3) 9 и (4) 15  $\text{TW}/\text{cm}^2$

Суперпозиция различных колебательных состояний в начальный момент времени приводит к тому, что в слабом поле имеют место осцилляции вероятности диссоциации с течением времени, что хорошо согласуется с результатами работы [55], посвящённой интерференционной стабилизации атомов относительно процесса фотоионизации. Однако, в нашем случае, в отличие от [55], сильное влияние относительной фазы начально заселённых состояний на процесс диссоциации не наблюдается, что говорит о существенной роли рамановских переходов V-типа и резонансного перезаселения уровней. Несмотря на то, что приведённые кривые хорошо согласуются с аналогичными зависимостями для ионизации атомов, сами по себе они являются достаточно косвенными свидетельствами в пользу стабилизации  $\Lambda$ - или V-типов. Для более детального анализа интерференционной природы возникающей стабилизации необходимо

рассмотреть распределение заселённости по вращательным и колебательным состояниям, возникающее в результате лазерного воздействия.

В процессе диссоциации связанные колебательно—вращательные уровни энергии приобретают дополнительную ширину вследствие конечного времени жизни. Соответствующие им “полосы” по энергии заселяются в диссоциационном континууме. При увеличении амплитуды внешнего поля ширина полос возрастает до тех пор, пока в диссоциационном континууме не наступает их перекрытия. Перекрытие диссоциационных ширин приводит к открытию канала множественных рамановских переходов  $\Lambda$ -типа через диссоциационный континуум. Эти переходы подчиняются правилам отбора, вследствие чего при стабилизации  $\Lambda$ -типа следует ожидать переход от ситуации, когда преимущественно заселяются состояния всего с двумя значениями  $j=0$  (для связанных состояний) и  $j=1$  (для диссоциационного континуума), к режиму, при котором происходит множественное заселение состояний с различными  $j$ . Причём, в данные переходы могут быть вовлечены различные колебательные состояния как в дискретном спектре, так и в континууме, однако, связанные состояния характеризуются только чётными  $j$ , а состояния колебательного континуума — нечётными, что как раз свидетельствует о переходах  $\Lambda$ -типа. Качественно схема возникающих переходов изображена на рисунке 20.

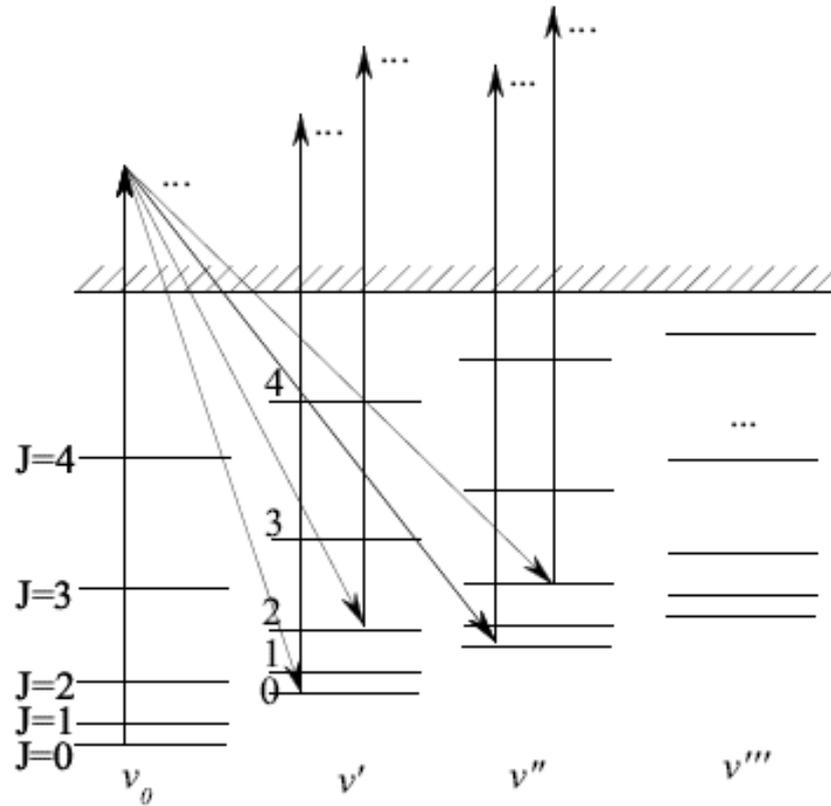


Рисунок 20. Схема перезаселения вращательных состояний при наличии переходов  $\Lambda$ —типа

Результаты расчётов полностью подтверждают возникновение эффективных  $\Lambda$ –переходов. Заселения состояний в зависимости от квантового числа  $j$  приведены на рисунке 21.

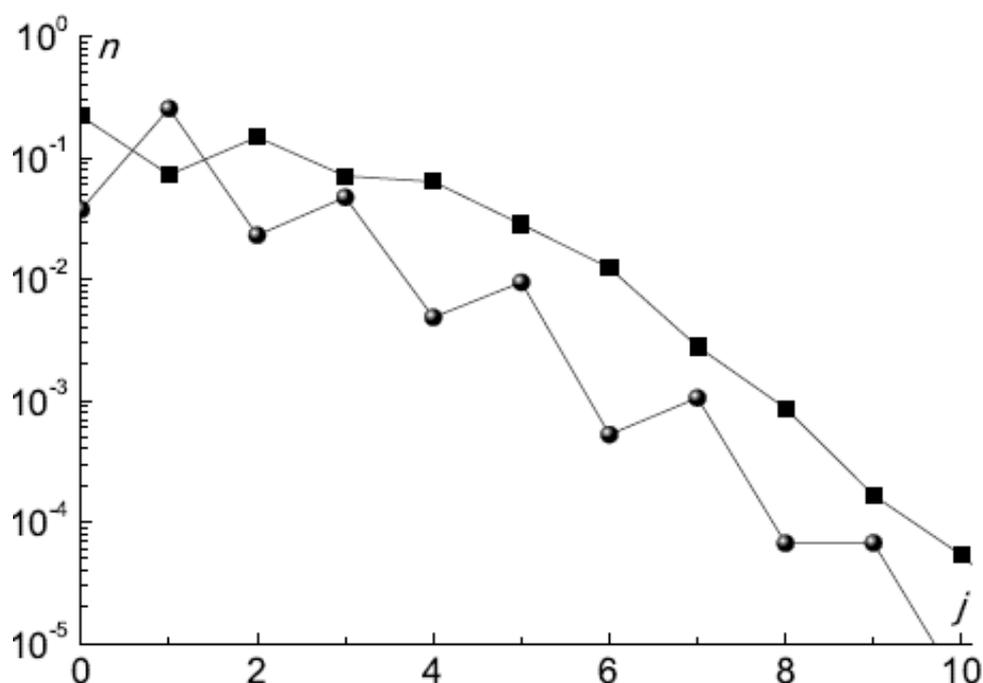


Рисунок 21. Распределение заселённости состояний по вращательному квантовому числу, возникающее по окончании лазерного импульса с интенсивностью  $15 \text{ TW/cm}^2$  и длительностью 10 оптических циклов при начальном заселении двух связанных колебательно возбуждённых состояний с  $j=0$ ,  $\nu=37,39$ : квадраты – связанные колебательно—вращательные состояния, круги – состояния в колебательном континууме.

Как видно, континуум, действительно, характеризуется превалирующим заселением состояний с нечетными вращательными квантовыми числами, а связанные состояния преимущественно имеют четные  $j$ . Однако имеет место и незначительное заселение остальных состояний, что в первую очередь связано с наличием резонансных переходов в нижележащие состояния в дискретном спектре. Такие резонансные состояния играют роль в переходах V—типа, которые оказываются крайне эффективными в гетероядерных молекулах. В этом состоит существенное отличие ядерной подсистемы молекулы от электронной подсистемы атома. Дело в том, что в молекулярной системе в силу специфики колебательно—вращательного спектра при выполнении условий на стабилизацию  $\Lambda$ —типа оказывается практически невозможной существенная отстройка от резонансной связи с нижележащими состояниями. Это обстоятельство сильно влияет на распределение заселённости по колебательным состояниям. Большой интерес представляет также более

сложная ситуация многофотонной связи начального состояния с колебательно--вращательным континуумом. Такая ситуация представлена на рисунке 22.

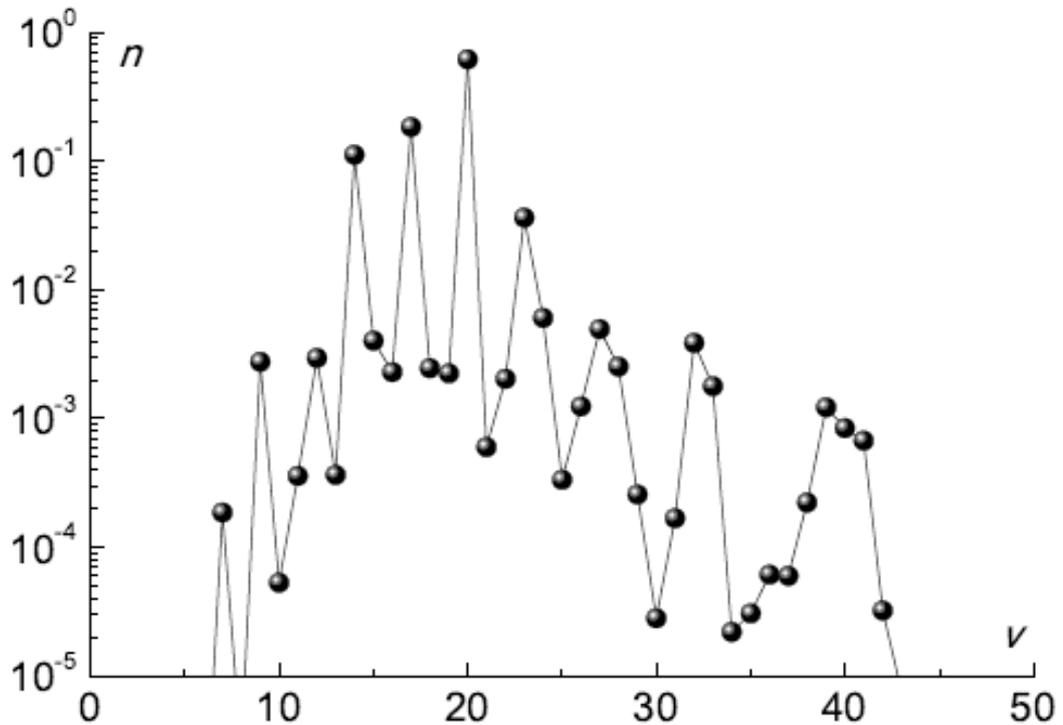


Рисунок 22. Заселённость различных состояний в зависимости от колебательного квантового числа, формирующаяся в сильном поле ( $15 \text{ TW/cm}^2$ ). Начально заселено состояние с  $v=20$ . Пики соответствуют резонансному заселению состояний с поглощением и испусканием целого числа квантов поля.

График соответствует начально заселённому состоянию  $v=20$ ,  $j=0$  с энергией связи  $0.45 \text{ эВ}$ , что соответствует энергии связи, превышающей 4 энергии кванта излучения. На нем отчётливо видны пики заселённости, разделённые энергией, равной энергии кванта внешнего поля. Всё вышесказанное в значительной мере относится и к последней зависимости с тем отличием, что в этой ситуации переходы  $\Lambda$ —типа через диссоциационный континуум играют существенно меньшую роль, чем когерентное перезаселение через связанные состояния. Таким образом, режим диссоциации молекулы в сильном поле сопровождается эффективными рамановскими переходами  $\Lambda$ — и  $V$ —типа между колебательно--вращательными состояниями, что приводит к частичному подавлению диссоциации по интерференционному механизму. Причём, в силу специфики колебательного спектра молекулы, переходы  $V$ —

типа играют существенную роль и вызывают смещение заселения связанных состояний в сторону нижележащих колебательных состояний с малыми значениями колебательного квантового числа  $v$ .

Эффективное перезаселение вращательных состояний отражается и на распределении плотности вероятности молекулы по углу. Если в случае слабого поля практически все продукты диссоциации имеют вращательное квантовое число  $j=1$  и, следовательно, угловое распределение вида  $\cos^2\theta$ , то в случае сильного поля угловое распределение гораздо более узкое. Продиссоциировавшая часть волнового пакета оказывается выстроенной по полю, а связанная часть – перпендикулярно направлению поля (рисунок 23).

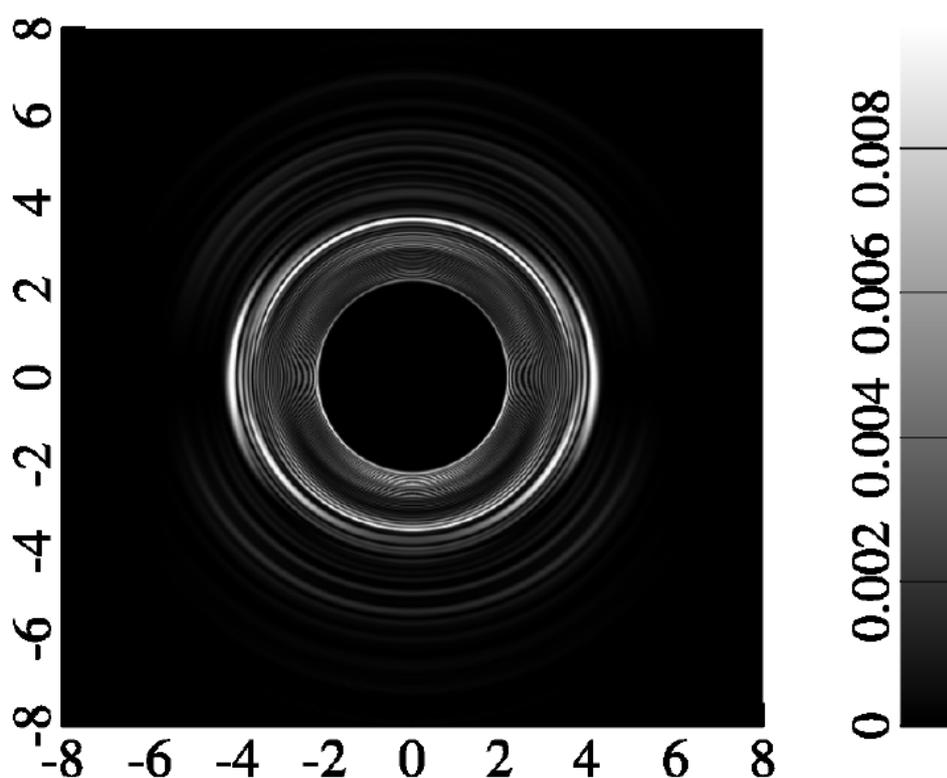


Рисунок 23. Зависимость плотности вероятности от угловой и радиальной координат при воздействии интенсивного импульса. Расходящиеся волны соответствуют продуктам диссоциации. По осям отложены координаты  $x$  и  $y$  в ангстремах.

После импульса происходит дефазировка углового волнового пакета, в результате которой недиссоциировавшая фракция молекул становится снова практически неориентированной, с последующим очередным выстраиванием (имеет место периодическое восстановление волнового пакета – достигается

так называемый квантовый revival). Период квантовомеханического восстановления волнового пакета определяется, в первую очередь, разностью вращательных энергий связанных состояний и приближённо может быть оценен как  $\hbar/B$ , где  $B$  – вращательная постоянная молекулы, которая для данной системы равна 0.02 мэВ.

Таким образом, режим интерференционной стабилизации влияет не только на выход продуктов диссоциации, но и определяет свойства молекулярной среды – распределение заселённостей состояний и пространственно—угловую плотность вероятности. При этом отдельный интерес представляют эксперименты с воздействием на среду последовательности импульсов, получившие название экспериментов по схеме pump—probe. В подобных схемах первый импульс "готовит" среду определённым образом, а пробный импульс служит для определения новых сформированных свойств среды.

## **2.4. Воздействие последовательности импульсов (pump-probe)**

### **2.4.1. Одномерная система**

При стабилизации действие лазерного импульса приводит к формированию колебательного волнового пакета, устойчивого к действию внешнего поля. Следовательно, подвергнув систему действию второго импульса, следует ожидать меньшей диссоциации, так как система будет уже стабильна. В рассматриваемых эффектах важна не только заселённость различных уровней, но и фаза волновых функций, входящих в квантовомеханический волновой пакет. Относительная фаза волновых функций эволюционирует со временем. Следовательно, вероятность диссоциации за второй импульс будет зависеть от времени задержки между импульсами. В результате, по зависимости вероятности диссоциации за два импульса от задержки между импульсами может быть идентифицировано наличие устойчивого волнового пакета. Первый импульс (pump) осуществляет

подготовку среды. Второй импульс (probe) призван осуществить измерение по количеству продуктов диссоциации.

Рассмотрим действие на высоко возбуждённую систему ( $v=39$ ) импульса с длительностями фронтов и плато в 2 оптических цикла интенсивностью  $10^{11} \text{W/cm}^2$ . После прохождения он формирует волновой пакет связанных состояний, изображённый на рисунке 24. Второй импульс, действуя на волновой пакет, вызывает диссоциацию системы.

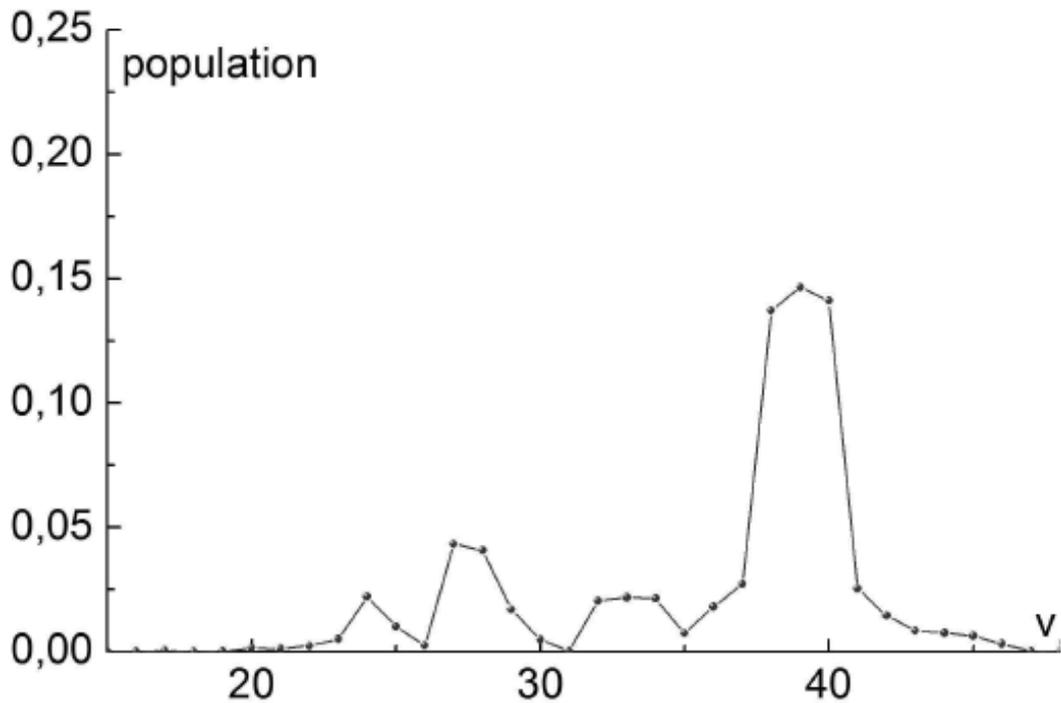


Рисунок 24. Заселённость различных состояний в зависимости от колебательного квантового числа после первого импульса в схеме pump—probe

На рисунке 25 горизонтальной прямой отмечен уровень диссоциации за первый импульс. После действия первого импульса и задержки  $\tau$  подвергнем систему действию второго импульса. Кривая 1 — суммарная вероятность диссоциации за два импульса в зависимости от задержки между импульсами. Из графика видно, что диссоциация за второй импульс в среднем оказывается существенно ниже, чем диссоциация за первый импульс. При некоторых значениях задержки между импульсами диссоциация за второй импульс имеет минимальное значение. Это говорит о том, что в эти моменты времени фазы составляющих волнового пакета "выстраиваются" таким образом, что восстанавливается устойчивое состояние. О ходе графика следует заметить,

что в нём присутствуют различные частоты, равные частотам различных колебательных переходов молекулы. Сам график на больших временах в точности периодичен. Это — эффект, называемый квантовым восстановлением волнового пакета (quantum revival), который был известен ранее.

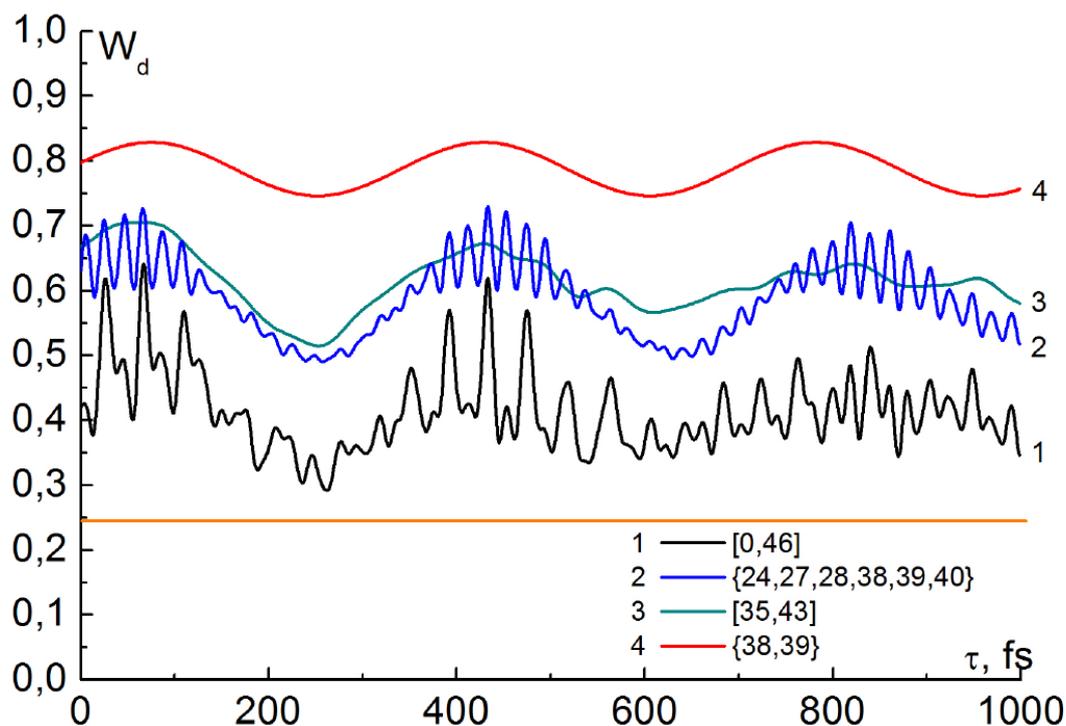


Рисунок 25. Вклад различных колебательных состояний в суммарную диссоциацию. По вертикальной оси – вероятность диссоциации, по горизонтальной – задержка между импульсами

Исходя из рисунка 24, мы можем определить, какие из колебательных состояний принимают участие в формировании устойчивого волнового пакета. Видно, что значительно заселено не очень много состояний. Может быть установлено соответствие между группами состояний и соответствующим ходом зависимости вероятности диссоциации от задержки. Для этого волновой пакет связанных колебательных состояний, имеющий место на конец ``pump''— импульса редуцировался до суперпозиции конкретных состояний, начиная начально заселённым и соседним с ним и заканчивая полным распределением 24.

В результате этого становится возможным поставить каждой из частот в соответствие группу состояний. Исходя из зависимости 4, можно сказать, что плавная огибающая образована интерференцией высоколежащих состояний в районе  $\nu=39$  и характеризует плавные осцилляции с частотой, определяемой разницей энергий между ними. Из вида кривой 2 следует, что высокочастотная "рябь" на зависимости — следствие перекрёстного взаимодействия групп состояний с 38 по 40—е и в окрестности 27—го. Так как глобальные минимумы на графике 1 практически совпадают с минимумами графика 4, основной вклад в стабилизацию в нашем случае даёт группа состояний в окрестности заселённого начально.

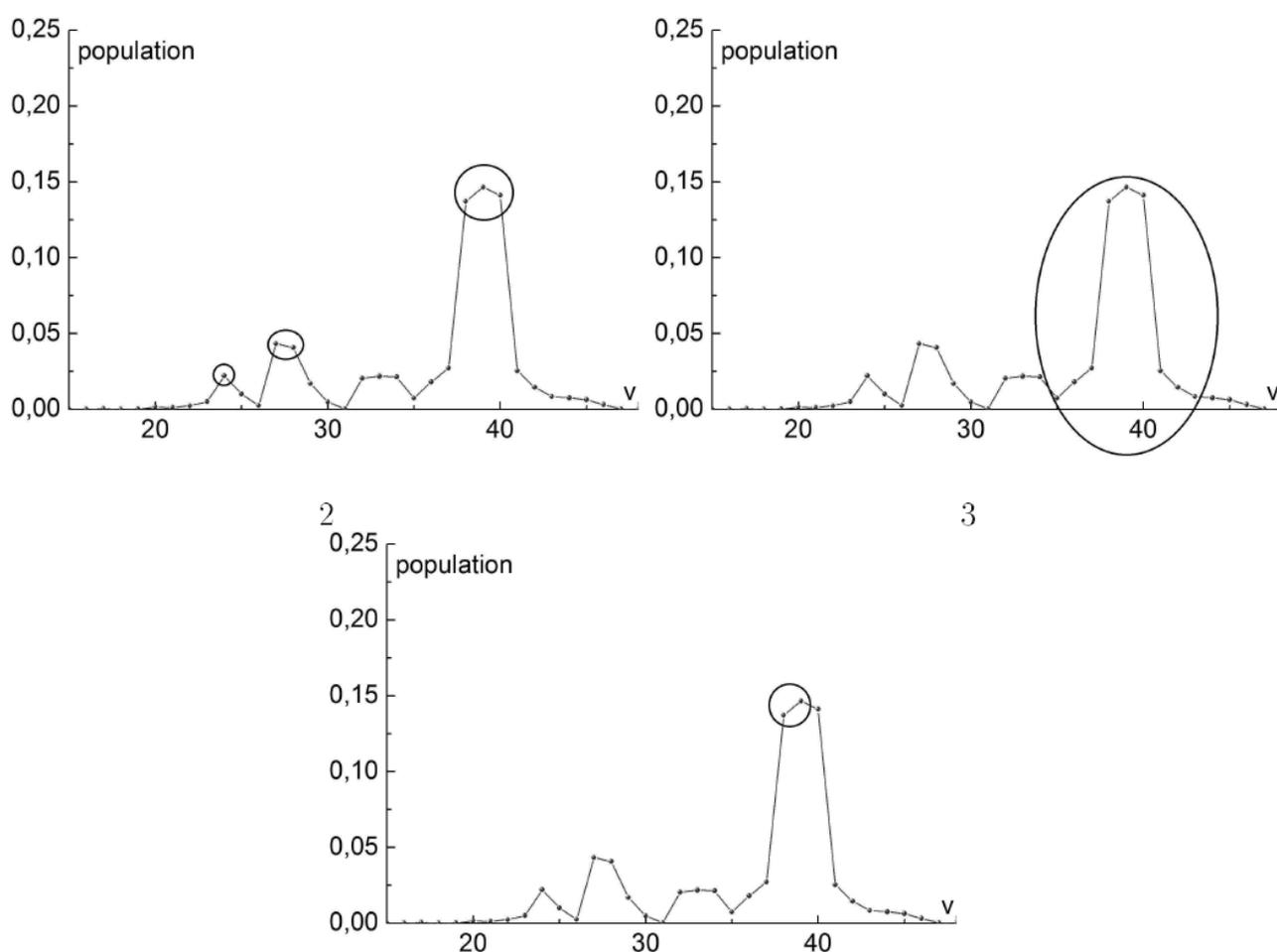


Рисунок 26. Схематическое изображение состояний, входивших в расчёт при получении кривых (25)

Эксперимент по наблюдению фотостабилизации гетероядерных молекул относительно диссоциации мог бы состоять в снятии зависимости типа 1 в

двухимпульсной схеме. Как мы только что убедились, в сильном поле большое значение имеет относительная фаза компонент колебательного волнового пакета. Если имеет место когерентное перезаселение колебательных уровней и резонансное заселение нижележащих, то будет иметь место зависимость типа 1. При некоторых временах задержки вероятность диссоциации вторым импульсом будет существенно меньше, чем первым импульсом, что является прямым доказательством формирования колебательного волнового пакета, устойчивого к диссоциации. В слабых полях устойчивый к диссоциации колебательный волновой пакет формироваться не будет, и подавление диссоциации во втором импульсе не наблюдается.

#### **2.4.2. Трёхмерная система**

Всё вышесказанное может быть в равной мере отнесено и к трёхмерной системе с учётом специфики наличия двух масштабов энергии – энергии кванта вращений и энергии колебательного кванта. Простейшая реализация схемы  $\text{pump—probe}$  – воздействие последовательностью из двух одинаковых импульсов с переменной задержкой между ними. В указанной схеме оказывается возможным провести измерение характеристик самого волнового пакета. Поскольку относительные фазы состояний, формирующих волновой пакет, изменяются со временем в соответствии со свободной динамикой амплитуд заселённости, результат воздействия пробного импульса существенно зависит от задержки и может значительно отличаться в зависимости от того, какова фазовая структура волнового пакета в данный момент времени. В частности, вероятность диссоциации, обусловленная вторым (пробным) импульсом, оказывается явной функцией задержки  $\tau$ , что проиллюстрировано на рисунке 27.

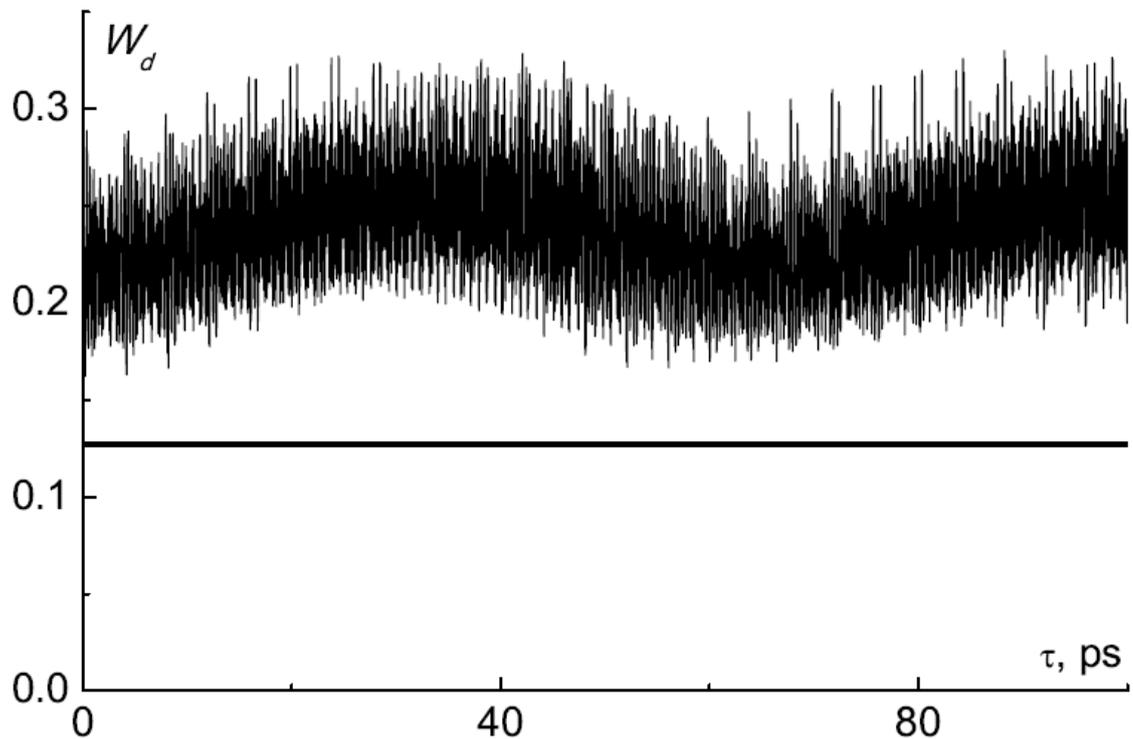


Рисунок 27. Зависимость вероятности диссоциации от задержки в схеме pump—probe для трёхмерной молекулы

Причём в определённые моменты времени фазовая структура эволюционирующего волнового пакета оказывается такова, что имеет место частично деструктивная интерференция переходов в колебательный континуум из различных состояний, формирующих волновой пакет. В этом случае реализуется минимум вероятности диссоциации, а вероятность диссоциации за второй импульс оказывается существенно меньше, чем за первый.

В общем случае в зависимости суммарной вероятности диссоциации за оба импульса от задержки между ними можно выделить два характерных временных масштаба. Первый связан с колебательным движением ядер, соответствующие изменения происходят на временах порядка десятков фемтосекунд. Второй обеспечивается минимальной величиной разности вращательных энергий, характерные величины – сотни пикосекунд. Минимумы на приведённой на рисунке 27 зависимости соответствуют формированию волнового пакета, стабильного по отношению к фотодиссоциации. Таким образом, каждая молекулярная система имеет свой уникальный набор пар

импульс—задержка, при которых вероятность диссоциации во втором импульсе оказывается значительно меньше, чем в первом.

## Глава 3

### Взаимодействие молекулы с экстремально коротким импульсом

#### 3.1. Постановка задачи

Если понятие интерференционной стабилизации относится, в первую очередь, к квазиэнергетическим состояниям и к действию квазимонохроматического излучения на систему, то при воздействии на систему предельно коротких импульсов реализуется совершенно иной режим. Интерес к такой ситуации обусловлен генерацией в эксперименте все более коротких импульсов длительностью вплоть до нескольких оптических циклов, а также получением так называемых “субцикловых” импульсов, имеющих резкий “всплеск” поля и продолжительный “хвост” противоположной полярности [107]. Слабая и медленноменяющаяся часть импульса может быть подавлена с помощью нелинейного поглотителя [100], в результате чего получается короткий и интенсивный монополярный импульс. Интеграл от электрического поля в таком импульсе уже не равен нулю и характеризует момент импульса, переданный молекуле в процессе такого ультракороткого воздействия. Выстраивание молекул такими «полуцикловыми» импульсами представляет собой важную и интересную задачу. Эффективное выстраивание молекул рассматривается, как правило, в контексте решения нестационарного уравнения Шрёдингера для угловых координат [86,89,96,97]. Есть единичные работы [62], учитывающие в процессе выстраивания как колебательную, так и вращательную степени свободы. В некоторых условиях решение задачи о выстраивании молекул (как правило, без учёта колебаний) допускает аналитическое решение [101–104,108–110]. Здесь наиболее распространены два подхода. Если речь идёт о квазимонохроматическом излучении, то при описании молекулы иногда возможно применение метода квазиэнергетических

состояний [95]. Второй подход связан с противоположным случаем: когда, напротив, длительность импульса много меньше любого характерного времени эволюции системы, то воздействие можно аппроксимировать дельта—функцией Дирака. Оно представляет собой мгновенную “встряску”, отклик на которую возникает только через некоторое время после воздействия. Вопросы “встряски” безотносительно применения к молекулярным системам изучались в [98,99]. Введение воздействия как дельта-функции приводит к возможности проинтегрировать нестационарное уравнение Шрёдингера подобно тому, как в стационарном случае решается задача о дельтаобразной яме. Данный метод развит для различных систем. В случае молекул он был использован для учета только угловых степеней свободы [101-103]. В настоящей работе он обобщен на случай учета колебательно—вращательных переходов и будет рассмотрен ниже.

### 3.2. Модель

Если длительность импульса много меньше характерных времён эволюции колебательно—вращательных состояний молекулы, то при решении уравнения Шрёдингера можно приближённо описать “монополярный” импульс как дельта—воздействие. Тогда нестационарное уравнение Шрёдингера для ядерной подсистемы молекулы приобретёт вид

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H}\psi - EeT\delta(t) \cdot r \cos \theta \psi \quad (21)$$

Здесь вся специфика воздействия сведена к передаче ядерной подсистеме молекулы некоторого импульса. Таким образом, единственный параметр в такой модели – это величина этого импульса, или интеграл  $\int_{-\infty}^{+\infty} E(t)dt$ , который можно характеризовать произведением некоторого среднего значения напряжённости электрического поля  $E$  на длительность импульса  $T$ . Проинтегрировав уравнение (21) в окрестности  $t=0$  и воспользовавшись

теоремой о среднем для первого слагаемого, мы можем выделить влияние импульса на пространственное распределение амплитуды вероятности:

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} \approx -EeT\delta(t) \cdot r \cos \theta \psi \quad (22)$$

$$\psi(+0) = \exp\left(i \frac{EeT}{\hbar} r \cos \theta\right) \psi(-0). \quad (23)$$

Действие ультракороткого импульса здесь сводится к появлению фазового множителя в волновой функции. С точки зрения пространственных координат, распределение плотности вероятности сразу после действия импульса не изменяется (система “не успевает” перестроиться). А в импульсном представлении воздействие представляет собой параллельный перенос волнового пакета. Следовательно, ни средний дипольный момент, ни средние значения других функций координат за импульс не изменяются, а дипольный отклик и переориентирование молекул проявляются после импульса. Рассмотрение отклика системы на это воздействие, таким образом, распадается на две части:

1. Разложение (23) по собственным функциям гамильтониана
2. Рассмотрение свободной эволюции.

Возникает вопрос о том, в каких случаях возможно пренебречь колебательной степенью свободы и использовать результаты, существующие для модели жёсткого ротатора [98,99,102]. Если молекула изначально не ориентирована, то Пространственное распределение, задаваемое (23), представляет сферический слой. Его радиус соответствует среднему межъядерному расстоянию, толщина слоя – это область локализации радиальной части волновой функции. При переходе к модели жёсткого ротатора фиксируется значение переменной  $r$  в (23). Это правомерно, если на толщине сферического слоя  $\Delta r$  экспоненциальный множитель меняется слабо:

$$\frac{EeT}{\hbar} \Delta r \ll 1, \quad (24)$$

Если молекула изначально находится в основном состоянии, то условие (24) можно переписать в виде

$$\frac{p^2}{2\mu} \ll \hbar\omega, \quad (25)$$

где  $p$  – импульс, сообщённый системе,  $\mu$  – приведённая масса,  $\hbar\omega$  – величина колебательного кванта молекулы. То есть, колебания существенны только если кинетическая энергия, сообщённая ядерной подсистеме, сопоставима с величиной колебательного кванта. В такой ситуации при наличии в начальном состоянии суперпозиции колебательных возбуждений, каждое возбуждение можно рассматривать отдельно. Большая величина колебательного кванта означает, что при работе с невозбуждёнными молекулами приближения жёсткого ротатора достаточно. Критерий меняется, если рассматривать возбуждённые молекулы (например, молекулярные ионы, образовавшиеся в результате фотоионизации). Для проведения грубой оценки применимости приближения жёсткого ротатора в этом случае, область локализации можно взять из модели гармонического осциллятора:

$$\Delta r \sim \sqrt{\frac{v\hbar}{\mu\omega}}. \quad (26)$$

Здесь  $v$  – номер колебательного состояния. Тогда вместо выражения (25) получим

$$\frac{p^2}{2\mu} \ll \frac{\hbar\omega}{v}. \quad (27)$$

Как видно, при работе с колебательно возбуждёнными молекулами, для того, чтобы существенную роль играло перезаселение колебаний, может быть достаточно существенно меньшей интенсивности.

В действительности, на структуре возбуждённых состояний существенно сказывается ангармонизм, и область локализации волновых функций шире, чем у гармонического осциллятора. Следовательно, переход к режиму “сильного поля” наступает ещё раньше, чем это отражено в (27).

Перейдём к детальному рассмотрению перезаселения связанных состояний в случае, когда модель жёсткого ротатора неприменима. Волновую функцию в уравнении Шрёдингера разложим по базису собственных функций гамильтониана:

$$\psi(t) = \sum_{VJM} C_{VJM}(t) |VJM\rangle. \quad (28)$$

Для удобства дальнейших выкладок обозначим импульс, сообщённый ядерной подсистеме (в обратных единицах длины):

$$\lambda = \frac{EeT}{\hbar}. \quad (29)$$

Тогда для коэффициентов разложения имеем

$$C_{VJM}(+0) = \sum_{V'J'M'} C_{V'J'M'}(-0) \langle V'J'M' | \exp(i\lambda r \cos \theta) | VJM \rangle. \quad (30)$$

В этот момент мы можем прийти к модели жёсткого ротатора, если примем межъядерное расстояние постоянной величиной, а не переменной интегрирования. Но угловая структура матричных элементов позволяет не прибегать к этому упрощению, а выполнить интегрирование по углам точно. Для этого воспользуемся разложением плоских волн по сферическим гармоникам:

$$\int d\Omega Y_{JM}^* \exp(i\lambda r \cos \theta) Y_{JM} = \sum_L (2L+1) \sqrt{(2J+1)(2J'+1)} i^L j_L(\lambda r) \begin{pmatrix} J' & L & J \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J' & L & J \\ -M' & 0 & M \end{pmatrix} \quad (31)$$

Здесь  $\begin{pmatrix} J' & L & J \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$  и  $\begin{pmatrix} J' & L & J \\ -M' & 0 & M \end{pmatrix}$  — соответствующие  $3j$ —символы Вигнера. В

результате получим равенство, связывающее амплитуды заселённости колебательно—вращательных состояний до и после импульса:

$$C_{VJM}(+0) = \sum_{V'J'L} C_{V'J'L}(-0) (2L+1) \sqrt{(2J+1)(2J'+1)} i^L \begin{pmatrix} J' & L & J \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J' & L & J \\ -M' & 0 & M \end{pmatrix} \int_0^\infty u_{VJ} u_{V'J'} j_L(\lambda r) dr \quad (32)$$

Здесь  $u_{VJ}$  – приведённые радиальные части волновых функций стационарных состояний. Для дальнейшего качественного анализа этого выражения сферические функции Бесселя представлены на рисунке 28.

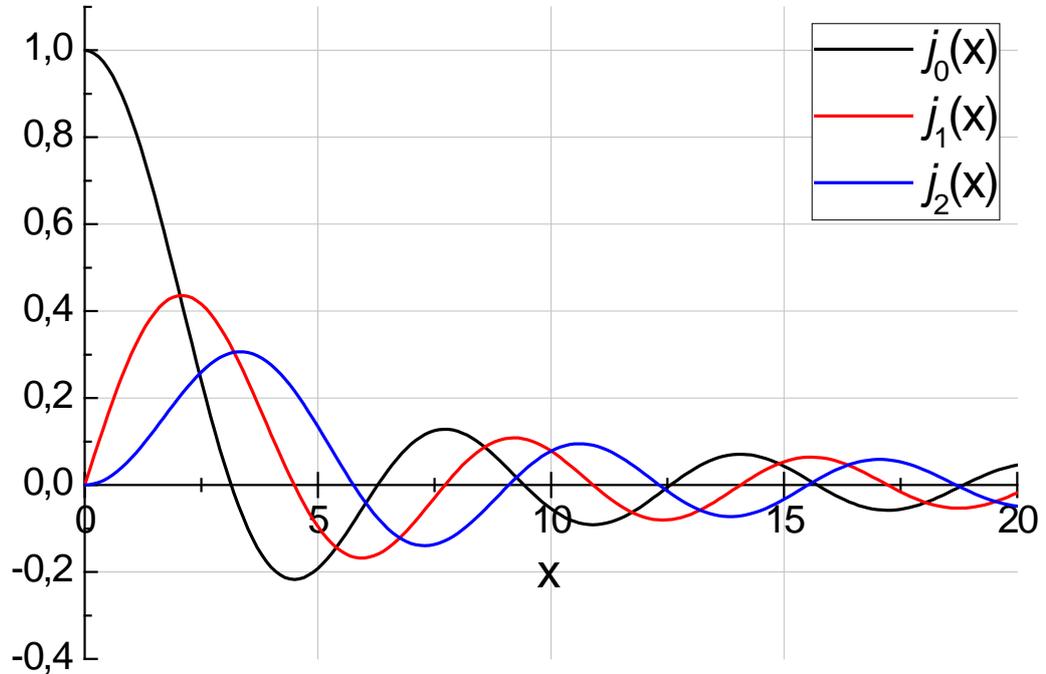


Рисунок 28. Первые три сферические функции Бесселя

В случае если импульс, переданный системе небольшой (по сравнению с обратным удалением ядер друг от друга), то основной вклад в сумму даёт функция Бесселя нулевого порядка, и равенство переходит в асимптотическом виде в приближение жёсткого ротора. Однако, даже в этом случае можно найти поправки к модели жёсткого ротора за счёт колебательных корреляций, воспользовавшись разложением функции Бесселя:

$$\int_0^{\infty} u_{VJ} u_{V'J'} j_L(\lambda r) dr = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(-1)^m}{m!(2m+2L+1)!! 2^m} \langle V' | (\lambda r)^{2m+L} | V \rangle. \quad (33)$$

Данное разложение, в некотором смысле, аналогично мультипольному разложению в электродинамике. Значительные отличия от модели жёсткого ротора наступают при значениях  $\lambda r \sim 1$ . Тогда при расчёте матричных элементов принципиально нельзя ограничиться функциями Бесселя низших порядков, и пространственная структура радиальных частей волновых функций

стационарных состояний вносит существенный вклад в перезаселение вращений.

### 3.3. Перезаселение колебательно-вращательных состояний

Расчёт заселённостей состояний молекулы после действия ультракороткого импульса для модельной системы полностью подтверждает сделанные выше выводы относительно качественного поведения кривых. Расчёты проводились для начально взятого колебательно возбуждённого состояния ( $v=37, j=0$ ).

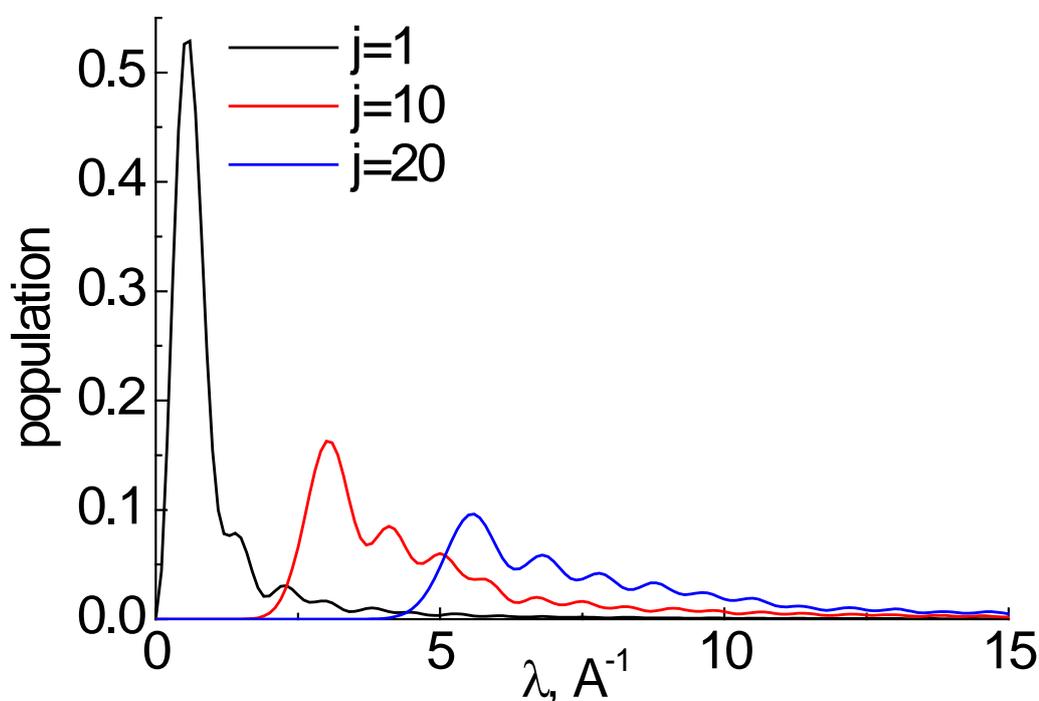


Рисунок 29. Суммарные заселённости вращательных состояний после действия дельта—импульса как функции импульса, сообщённого системе

На рисунке 29 представлены зависимости заселённостей различных вращательных состояний от импульса, сообщённого системе. Как видно из рисунка, различные вращательные состояния “включаются” по очереди, причём после первого максимума наблюдается глобальный спад зависимости существенно более медленный, чем нарастание. Очередность “включения” вращательных состояний определяется асимптотикой функций Бесселя около

начала координат. Дальнейшая последовательность максимумов и минимумов также качественно повторяет ход сферических функций Бесселя.

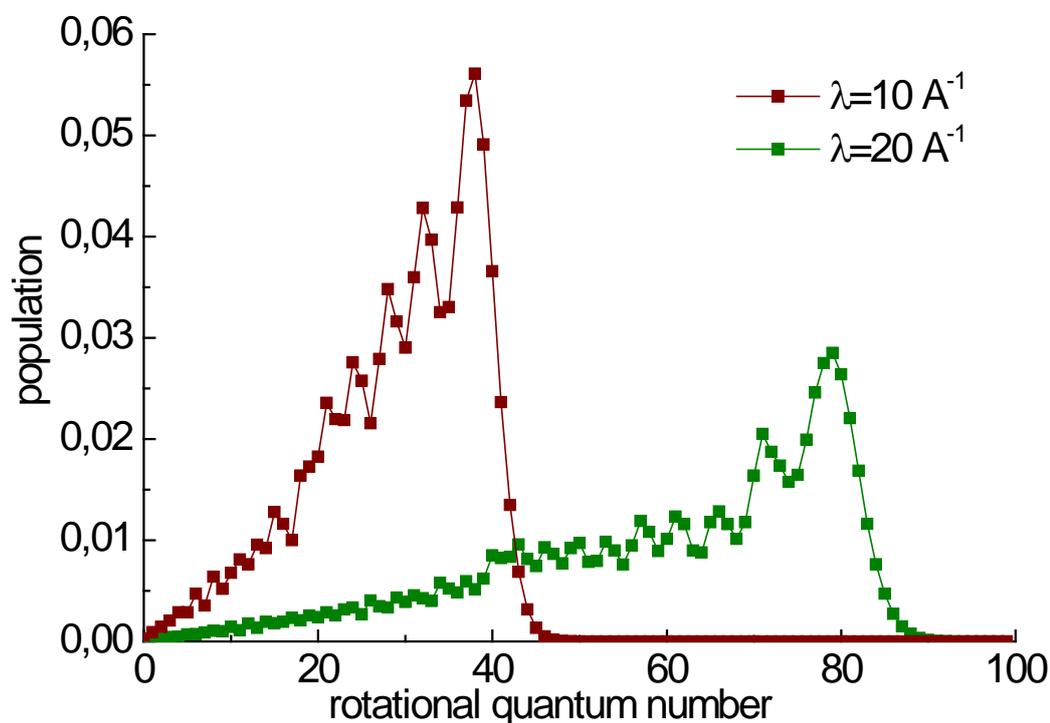


Рисунок 30. Зависимости заселённости вращательных состояний от номера для двух значений импульса, сообщённого системе

Срезы той же зависимости, но при постоянных импульсах представлены на рисунке 30. Интересно сравнить предсказания модели с учётом колебательной степени свободы с моделью жёсткого ротатора. Как видно из рисунка 31, ненулевые (в том числе, за счёт функций Бесселя) матричные элементы для различных колебательных состояний, приводят к существенно более широкому профилю заселённостей по вращательным состояниям. Кроме того, отличные от нуля матричные элементы функций Бесселя приводят к тому, что полученный профиль заселённости по моменту количества движения существенно более гладкий. Широкий профиль заселённости свидетельствует о возможности более эффективного выстраивания молекул. То есть, при действии коротким импульсом молекула выстраивается существенно лучше, и демонстрирует более богатую вращательную динамику в случае, если она находилась в колебательно возбуждённом состоянии перед воздействием.

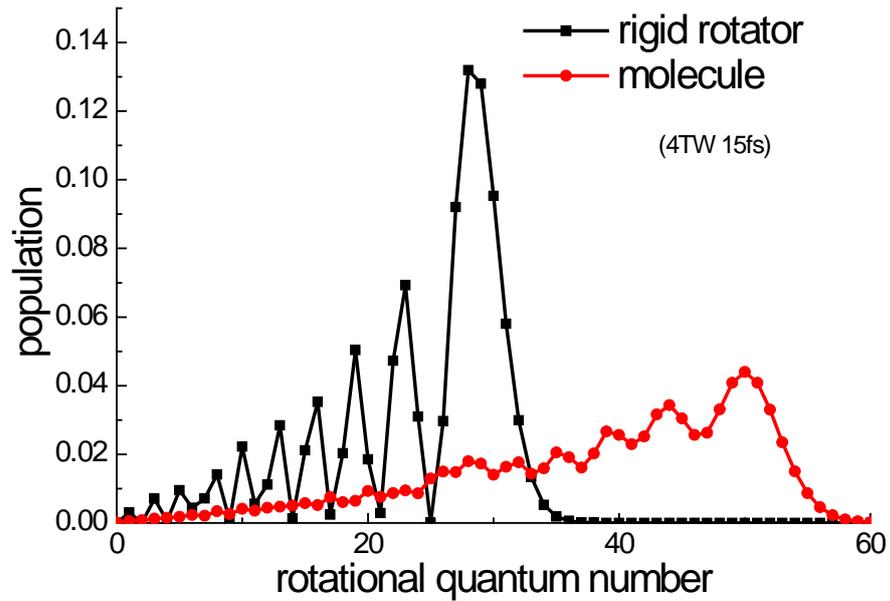


Рисунок 31. Сравнение трёхмерной модели с моделью жёсткого ротатора  
 Это можно трактовать как потенциальную возможность более сильного выстраивания молекул при использовании их предварительного колебательного возбуждения.

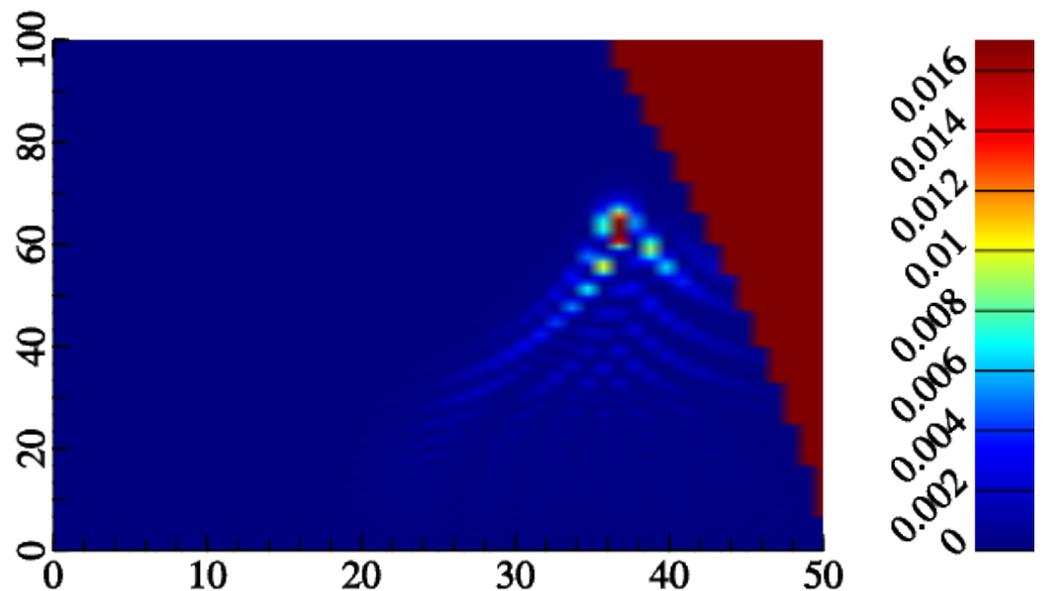


Рисунок 32. Зависимость заселённости после действия дельта—импульса от квантовых чисел ( $v, j$ ). Красная область справа сверху – диссоциационный континуум. Начальное состояние  $j=0, v=37$ .

### 3.4. Диссоциация

Как показали расчёты, включение в рассмотрение колебательных состояний оказывает существенное влияние на картину вращательных возбуждений, особенно при большой интенсивности воздействия. По результатам сравнения с численным решением нестационарного уравнения Шрёдингера, при длительности импульса  $\tau \sim \hbar/5B$  заселённости соответствующих вращательных состояний практически не зависят от формы импульса, что соответствует выходу на режим ультракороткого воздействия. Роль эффективного параметра в данном случае играет величина импульса, переданного ядерной подсистеме молекулы. В случае достаточно высоких значений поля распределение заселённости по вращательным состояниям оказывается существенно шире, чем в модели жёсткого ротатора, не учитывающей колебательную степень свободы. При этом особый интерес представляет структура волнового пакета, сформированного в таком дельтаобразном импульсе. На распределении, представленном на рисунке 32, правая красная область соответствует состояниям колебательно—вращательного континуума молекулы.

Максимальное заселение состояний характеризуется красными областями и соответствует состояниям с квантовыми числами в окрестности  $j=60$  и  $v=37$ . При этом максимум распределения по колебательным состояниям практически совпадает с начально заселённым квантовым числом  $v$ , в то время как распределение по вращательным состояниям существенно изменяется с увеличением импульса, переданного от поля. С ростом воздействия импульса на молекулу происходит смещение максимума распределения на рисунке 32 в область более высоких вращательных квантовых чисел и одновременное уширение распределения по колебательным квантовым числам при малых значениях  $j$  (на “хвосте” распределения). Таким образом, можно выделить два основных канала диссоциации. Первый – разрыв связи за счёт вращений – обеспечивается вертикальным движением максимума распределения

заселённости. Для него характерно возникновение диссоциации за счёт заселения состояний с высокими  $j$  (что возможно при превышении полем некоторого значения) и большие значения вероятности диссоциации. На распределении данная ситуация соответствует пересечению максимумом заселённости границы континуума по вертикали. Второй канал – диссоциация по колебательным состояниям (рисунок 33). Она присутствует при любых ненулевых значениях интенсивности. На распределении она может быть проиллюстрирована как выход широкого по колебаниям “хвоста” за границу континуума по горизонтали. Так как заселённость этой области распределения небольшая, соответствующий вклад в диссоциацию невелик.

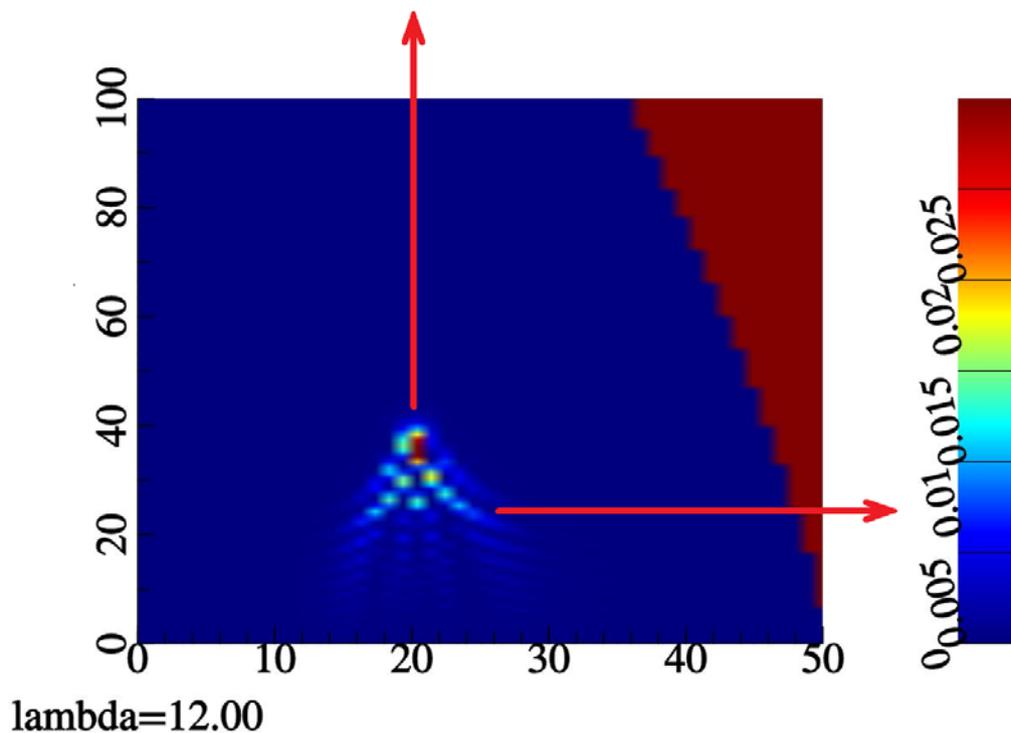


Рисунок 33.  $(j, v)$  – распределение, иллюстрирующее каналы диссоциации

Такое разделение диссоциации на каналы позволяет строить оценку вероятности диссоциации и порогового значения поля в случае, когда начально заселено одно состояние, либо начальное распределение некогерентно, то есть, когда относительные фазы входящих в суперпозицию состояний несущественны.

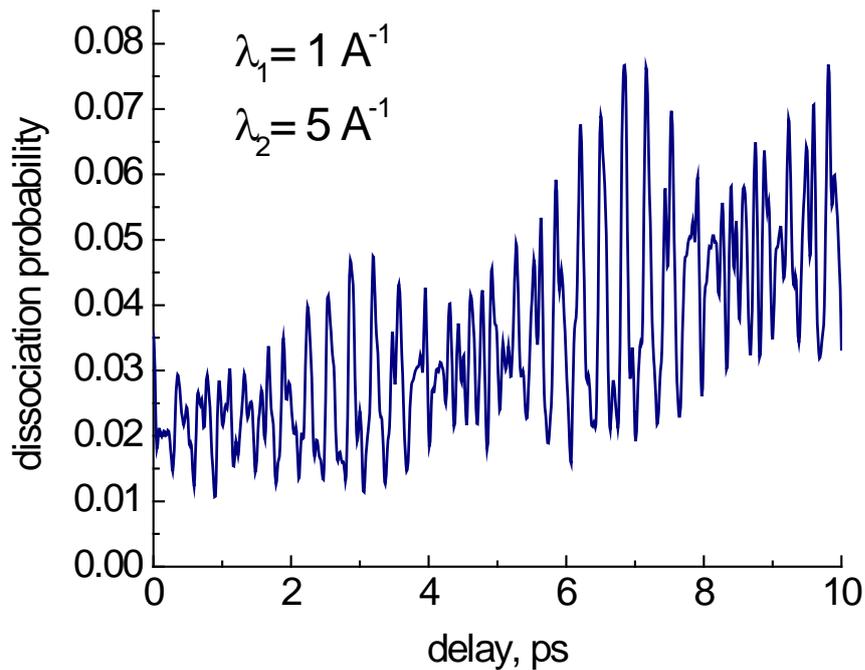


Рисунок 34. Вероятность диссоциации двумя дельта—импульсами как функция задержки между ними. Первый импульс более слабый, чем второй. Начальное состояние  $v=37 j = 0$ . Параметры импульсов приведены на рисунке.

Относительные фазы связанных состояний дают вклад в диссоциацию в случае, когда есть последовательность из импульсов с задержкой менее времени декогеренции. Мы вновь приходим к рассмотрению схемы pump-probe. На рисунках 34 и 35 представлены зависимости суммарной диссоциации молекулы двумя импульсами от задержки между ними в случаях, когда первым оказывается более слабый импульс, а за ним идет более сильный и наоборот. Следует отметить, что в случае, когда первый импульс слабее, зависимость вероятности диссоциации от задержки более гладкая, так как в формировании зависимости участвует лишь небольшое число связанных состояний и

соответствующих им энергий. По фурье-образу полученной зависимости можно анализировать спектр заселенных состояний молекулы. В случае, когда первый импульс более интенсивен, в зависимости вероятности диссоциации от задержки присутствуют выраженные максимумы диссоциации, но суммарная диссоциация оказывается ниже, чем в предыдущем случае. Таким образом, во втором случае сформировался колебательно-вращательный волновой пакет более устойчивый к процессу диссоциации, что открывает возможность управления свойствами формирующегося колебательно-вращательного волнового пакета в двухимпульсной схеме типа “pump-probe”.

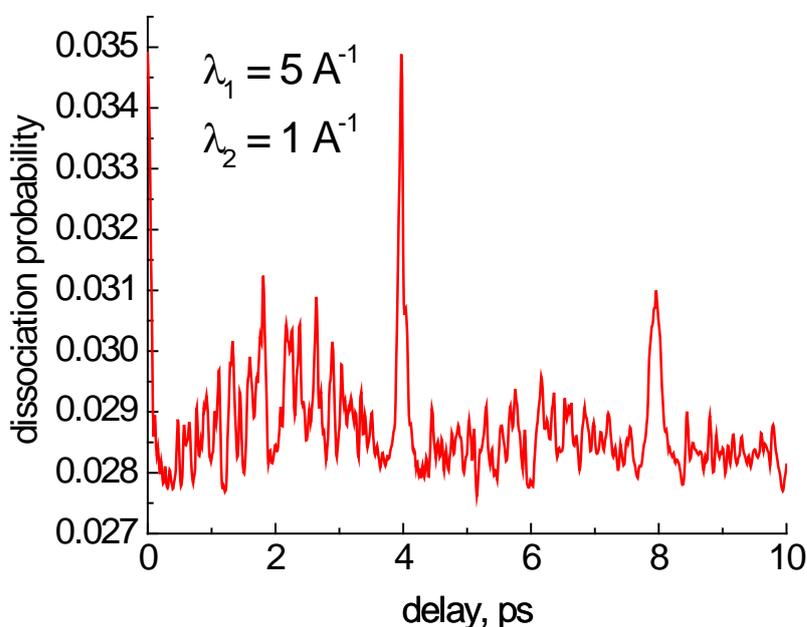


Рисунок 35. Вероятность диссоциации двумя дельта—импульсами как функция задержки между ними. Первый импульс более сильный, чем второй. Начальное состояние  $v=37, j=0$ . Параметры импульсов приведены на рисунке.

Таким образом, в данной главе на основе метода «встряски», обобщенного для случая взаимодействия колебательно-вращательных степеней свободы двухатомных гетероядерных молекул с ультракороткими импульсами, обнаружено существенное влияние ядерных степеней свободы друг на друга и, как следствие, возможность более эффективного вращательного возбуждения молекул. Получены аналитические выражения для заселения различных

колебательно-вращательных состояний в процессе воздействия, анализ которых позволяет управлять свойствами сформированного ядерного волнового пакета.

## Глава 4

### **Поляризационный отклик молекулы на интенсивное внешнее воздействие**

При расчёте поляризационного отклика молекулы на интенсивное внешнее воздействие возникают два обстоятельства, определяющие область новых эффектов, не охватываемых стандартными методами нелинейной оптики. Во-первых, при высоких интенсивностях излучения крайне малоэффективным оказывается подход теории возмущений. Динамика квантовой системы в сильном поле подразумевает существенное перезаселение колебательно-вращательных состояний в процессах с большим количеством фотонов, в то время как нелинейно-оптические расчёты тензоров нелинейной восприимчивости основаны на теории возмущений. В случае же существенного истощения начального состояния, а также наличия переходов высокого порядка теория возмущений оказывается неприменимой, при этом нелинейную восприимчивость возможно рассматривать лишь как набор эвристических коэффициентов, применимых для рассмотрения частных эффектов. Второе обстоятельство связано с постимпульсным откликом. Дипольный отклик после импульса возникает как следствие перераспределения населенности колебательно-вращательных уровней молекулы. Это перераспределение возможно благодаря неадиабатичности падающего излучения. То есть, если падающий импульс достаточно длителен (и имеет плавную огибающую), постимпульсной динамики молекулы мы не увидим, так как всё перезаселение в течение импульса будет скомпенсировано на спаде импульса. В настоящее время в эксперименте широко распространены ситуации, в которых импульс не является адиабатическим. В таком случае постимпульсный отклик системы должен возникать. Если подходить к проблеме с точки зрения диэлектрической восприимчивости, то для расчёта “затягивания” импульса необходимо учитывать дисперсию диэлектрической

восприимчивости. Однако с ростом порядка нелинейности растёт и число частотных аргументов нелинейной восприимчивости. В результате, даже при сравнительно небольшом истощении начального состояния, при наличии переходов высокого порядка, нелинейно-оптические расчёты требуют многомерных дисперсионных зависимостей для получения эффектов, связанных с запаздыванием. Их нахождение представляет собой отдельную сложную задачу. Следующая сложная задача при таких расчётах – корректный учёт нелинейного запаздывания в волновом уравнении.

Существует другой подход к решению указанных проблем. Он заключается в нахождении дипольного отклика среды из первых принципов при численном решении нестационарного уравнения Шрёдингера. При этом наиболее интересным является случай взаимодействия лазерного излучения с высоко возбуждёнными молекулами. В этих условиях возможно наблюдение множественных переходов рамановского типа при экспериментально достижимых значениях интенсивности, как это обсуждалось в главе 2, и существенно проявляется взаимосвязь колебаний и вращений при экстремально коротком воздействии, как это обсуждалось в главе 3. Рассмотрению дипольного отклика двухатомных гетероядерных молекул в этом режиме посвящена настоящая глава.

В расчетах была взята колебательно возбужденная молекула, чтобы обеспечить режим стабилизации с однофотонной связью начального состояния с континуумом. Параметры потенциала приведены в главе 2. Начальное состояние имело энергию диссоциации  $0.082\text{eV}$ , невозбужденное относительно вращений. С экспериментальной точки зрения это может рассматриваться либо как взаимодействие с предварительно возбужденной молекулой, либо с молекулярным ионом сразу после ионизации. При необходимости учёта тепловых эффектов следует выполнить некогерентное суммирование по набору вращательных состояний. Мы ограничимся рассмотрением сильно неравновесной системы, возбуждение вращений в нашей модели является следствием действия предыдущего импульса, и это подразумевает

когерентность. Рассмотрим дипольный отклик молекулы на интенсивный импульс. Временная зависимость среднего дипольного момента системы представлена на рисунке 36.

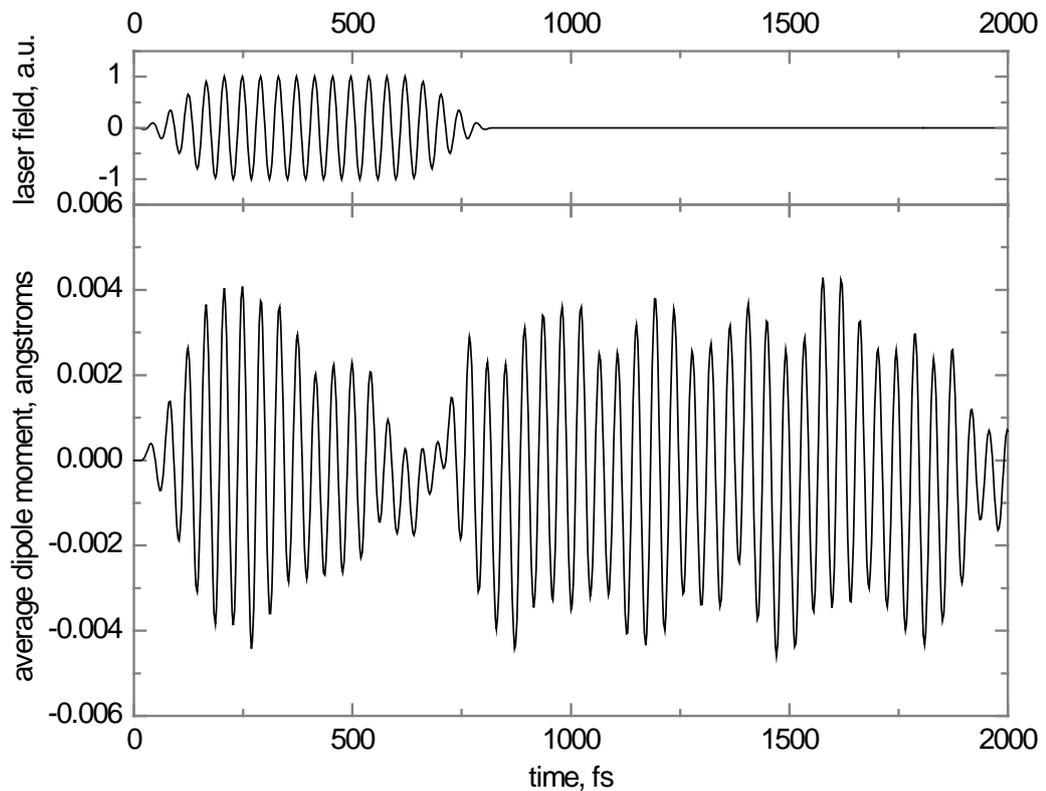


Рисунок 36. Зависимость напряжённости внешнего поля (сверху), и соответствующего дипольного отклика молекулы (снизу) от времени. Интенсивность излучения  $2 \text{ TW}/\text{cm}^2$ . Начальное состояние описано в тексте. Диссоциация за импульс не превышала 2%.

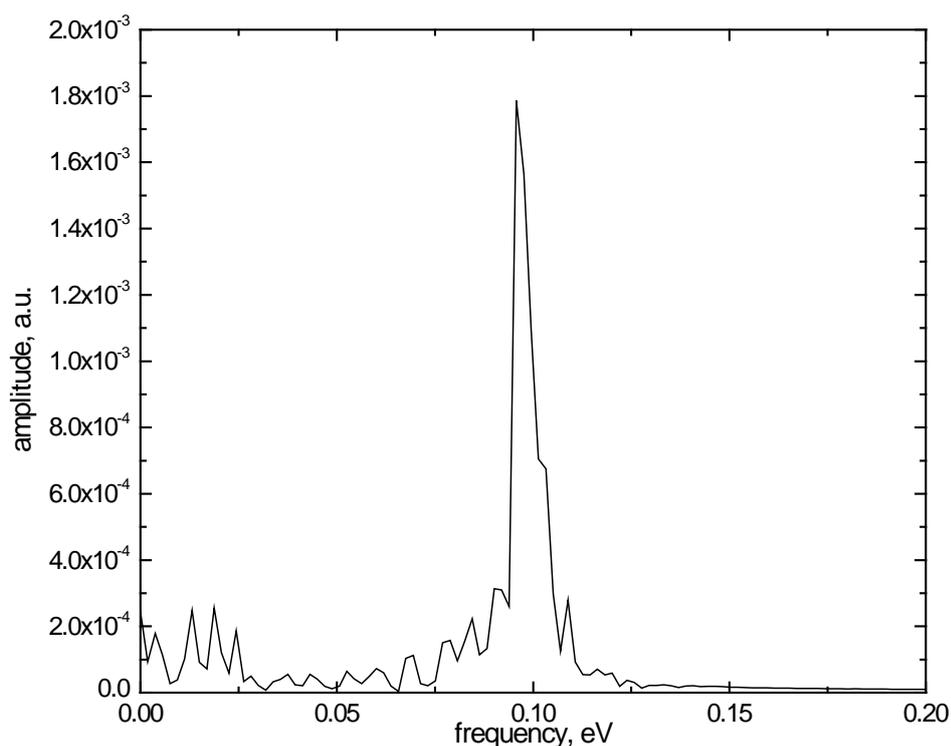


Рисунок 37. Спектр дипольного отклика, представленного на рисунке 37

На приведённой зависимости сразу можно увидеть характерные черты режима сильного поля. В отклике на внешнее воздействие возникает запаздывание. Оно, в первую очередь обусловлено квазирезонансной связью с нижележащим состоянием. Сама зависимость напряжённости не пропорциональна полю даже с точки зрения огибающей в течение импульса. Но наибольший интерес представляет спектр полученного отклика, представленный на рисунке 37. Набор пиков в высокочастотной области соответствует той же квазирезонансной связи. Но кроме него в спектре отклика присутствуют частоты существенно ниже, чем частота импульса. Эти частоты соответствуют вращениям, и возникают исключительно в режиме сильного поля благодаря переходам высокого порядка.

Как уже было отмечено, динамика системы в отсутствие поля полностью определяется распределением амплитуд населенностей и разностями энергий между населенными уровнями. Используя это представление, можно выделить два различных характера временной зависимости поляризационного отклика. Во-первых, быстро меняющийся почти резонансный отклик, обеспечиваемый

разницами колебательных энергий. Во-вторых, плавная модуляция, которая возникает в результате перезаселения различных вращательных состояний. Её характерное время можно оценить как  $\hbar/(Bj)$  где  $B$  вращательная постоянная. Промежуточные частоты в спектре подавлены. Таким образом, численное моделирование предсказывает возможность проявления чисто вращательной части спектра в отклике колебательно возбуждённой молекулы на интенсивный импульс в условиях множественных переходов рамановского типа.

Теперь рассмотрим дипольный отклик молекулы на действие ультракороткого импульса.

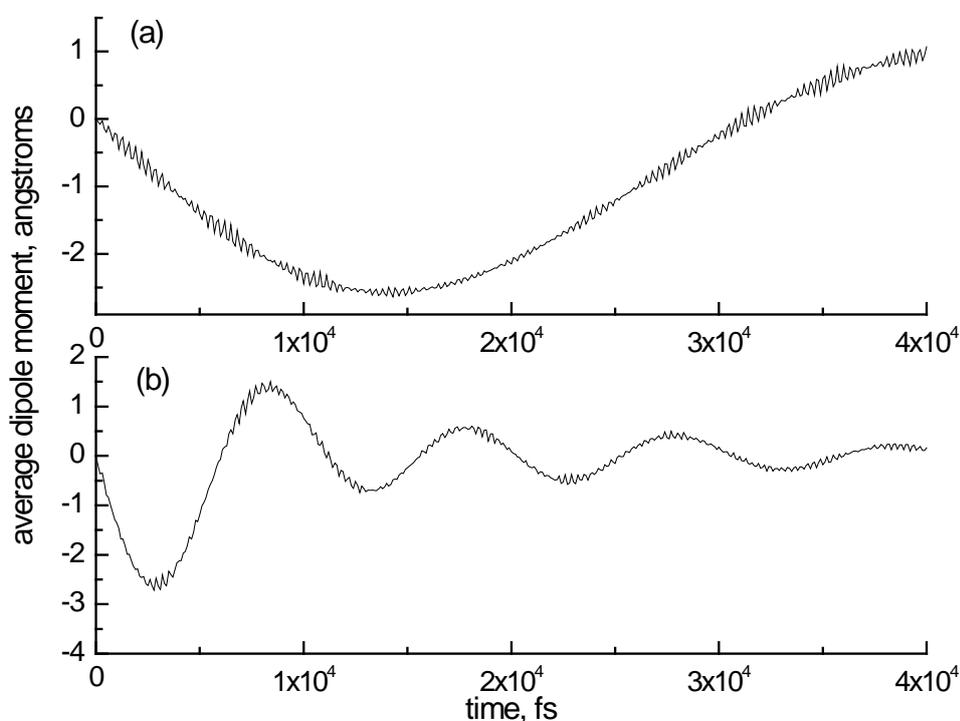


Рисунок 38. Отклик молекулы на дельта—воздействие. Импульс, переданный молекуле, равен 1 (a) и 5 (b) обратных ангстрем. Начальное состояние – то же, что и ранее.

Динамика дипольного момента модельной молекулы при таком воздействии представлена на рисунке 38. Отличие данных двух случаев состоит, в первую очередь, в количестве состояний, заселённых по окончанию импульса. Доминирующий вклад в дипольный отклик, представленный на

рисунке 38, вносят вращательные состояния. Они и определяют ход зависимостей. При относительно небольшом значении количества движения, сообщённого ядерной подсистеме молекулы (рисунок 38а), возбуждаются только состояния с низкими значениями момента импульса. Так как разность энергий, соответствующих одному и тому же колебательному состоянию, но разным значениям момента импульса, пропорциональна моменту импульса, в этом случае эволюция системы протекает на относительно больших временах. При увеличении воздействия распределение по вращательному квантовому числу уширяется, а, как следствие, возрастает частота квазиосцилляций в отклике. Следует отметить также высокочастотную составляющую отклика. Она слабо проявлена на зависимостях, и связана с колебаниями молекулы.

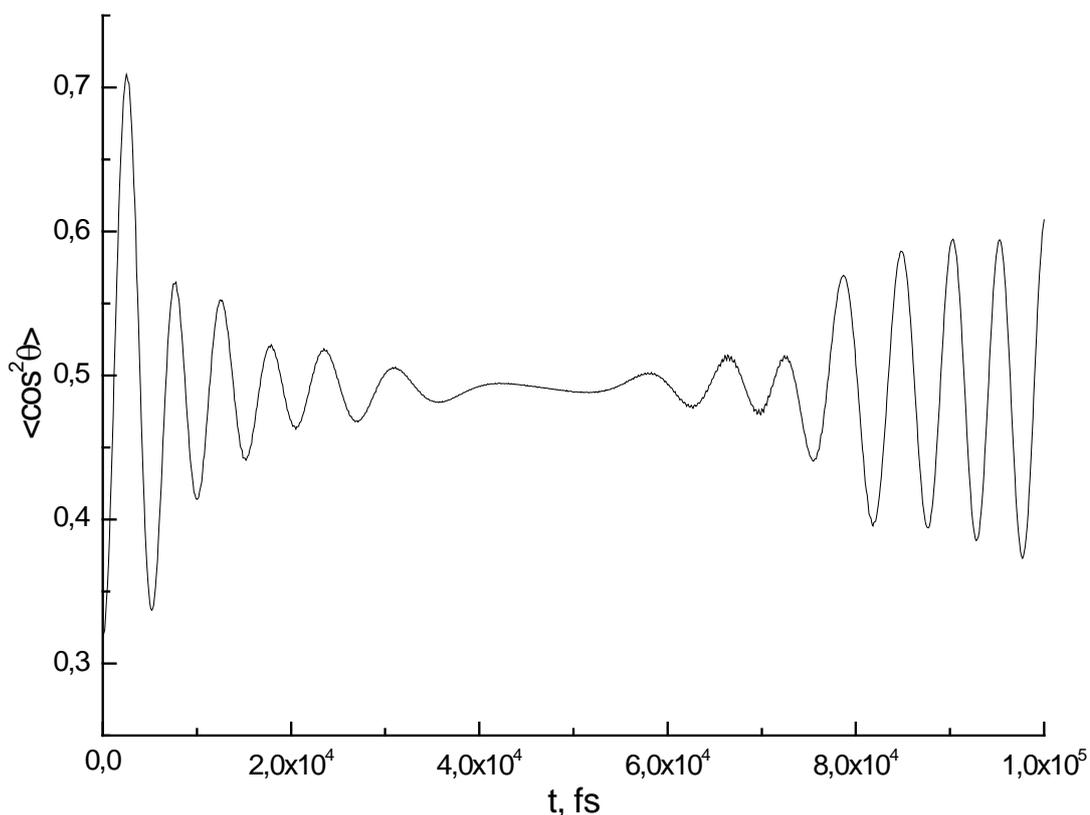


Рисунок 39. Временная зависимость квадрата косинуса угла между молекулой и направлением поля, соответствующего отклику молекулы на рисунке 38б.

Интерес представляет также степень выстраивания молекул в описанных условиях. В качестве количественной меры выстраивания молекулы можно использовать величину  $\langle \cos^2 \theta \rangle$ . Соответствующая зависимость приведена на

рисунке 39. На зависимости видно, что сразу после действия импульса молекулы среды начинают выстраиваться, причём первый максимум ориентации – самый высокий. Затем следует расплывание волнового пакета, и, как следствие, уменьшение степени выстраивания, после чего выстраивание снова возобновляется.

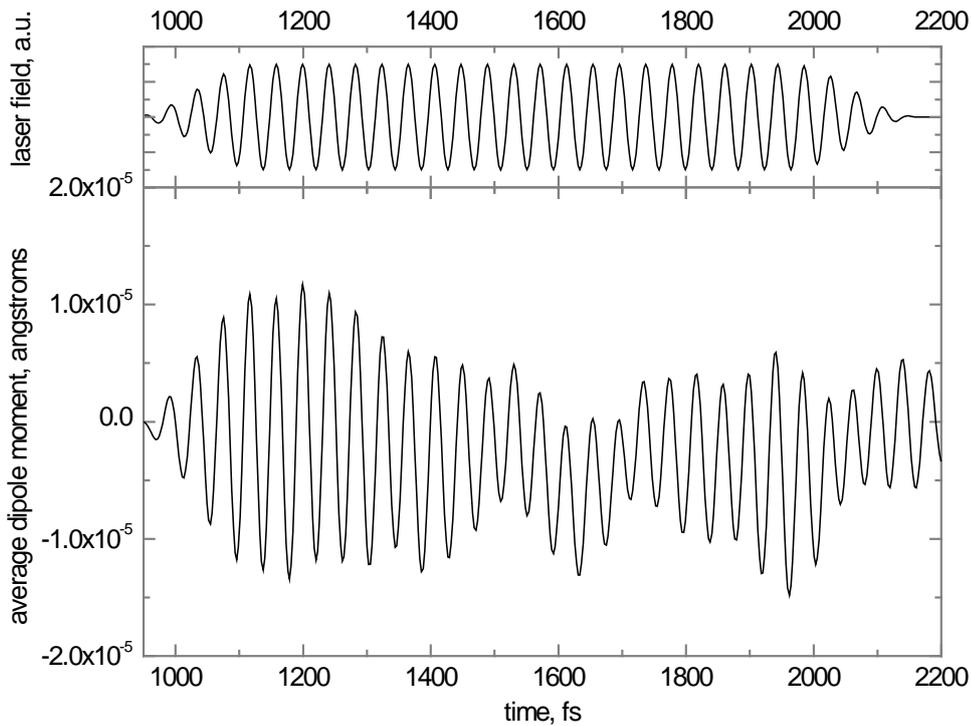


Рисунок 40. Временные зависимости слабого зондирующего импульса (сверху), и соответствующего отклика молекулы (снизу). Импульс накачки имел интенсивность  $2\text{TW}/\text{cm}^2$  и длительность 20 оптических циклов с несущей частотой  $0.1\text{eV}$ . Интенсивность зондирующего импульса  $0.2\text{MW}/\text{cm}^2$ .

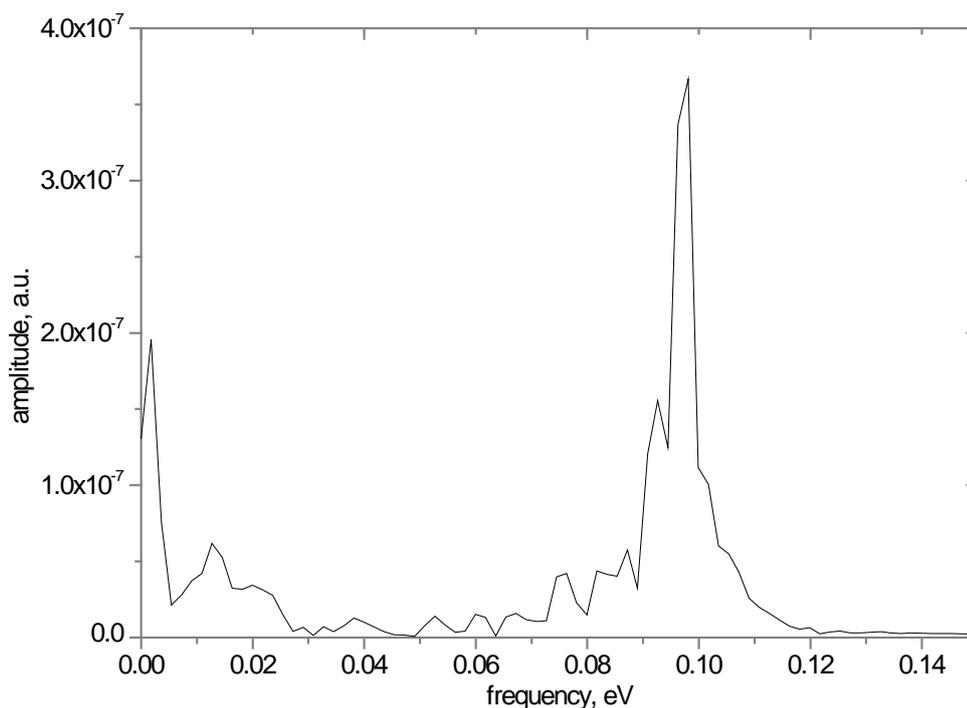


Рисунок 41. Спектр отклика, представленного на рисунке 40.

До сих пор был рассмотрен случай, когда начальное состояние соответствует конкретному собственному колебательно-вращательному состоянию системы. Это позволило описать основные закономерности поведения возбуждённых молекул в интенсивном поле. Однако с точки зрения эксперимента более естественной является ситуация, когда изначально заселена целая суперпозиция состояний. В такой ситуации анализ дипольного отклика существенно усложняется, но сделанные качественные выводы по-прежнему справедливы. Реализующая такую ситуацию схема выглядит следующим образом. Молекула подвергается действию сильного импульса. Отклик на такой импульс рассмотрен выше. Затем в режиме наличия остаточной поляризации от первого импульса молекула подвергается действию второго слабого импульса. Он не изменяет заселённости состояний, поскольку является слабым, но вызывает поляризационный отклик возбужденной первым импульсом среды, который, вообще говоря, влияет на его распространение. С точки зрения амплитуд заселённости это означает, что наличие сильного

импульса накачки обеспечивает формирование широкого когерентного распределения по вращательным и колебательным квантовым числам молекул среды, а относительно слабый зондирующий импульс распространяется через возбужденную среду. В этом случае в поляризационном отклике возбужденной среды будет присутствовать не только поляризация, обусловленная прохождением слабого пробного импульса, но и ненулевая составляющая среднего дипольного момента среды, обусловленная заселением большой суперпозиции состояний и не зависящая от напряженности пробного поля. Интересно выделить поляризацию, обусловленную только пробным полем. Полученный сигнал представлен на рис. 40, а на рис. 41 приведен его спектр. Естественно, что дипольный отклик возбужденной молекулы сильно отличается от обычного линейного отклика молекулы из основного состояния (или некогерентного ансамбля). Снова можно наблюдать резонансную частоту колебательного перехода, но есть и ряд других спектральных компонент, которые заметны на рисунке 41.

Примечательно то, что в отклике вновь присутствуют низкие частоты, несмотря на то, что сам слабый импульс не может вызывать переходы высокого порядка, а тем более, режим стабилизации. В рамках нашей модели их следует связывать с неравномерным (различным для соседних значений  $j$ ) квазирезонансным обеднением и заселением вращательных состояний.

## Заключение

В данной работе развит теоретический подход для описания взаимодействия интенсивных низкочастотных лазерных импульсов с двухатомными гетероядерными молекулами за рамками теории возмущений и с учетом колебательных и вращательных степеней свободы молекулы, а также их взаимовлияния друг на друга. Получено и анализируется точное численное решение нестационарного уравнения Шредингера для ядерной подсистемы двухатомной гетероядерной молекулы в лазерном импульсе. В сильном поле обнаружена стабилизация исследуемой молекулярной системы относительно процесса диссоциации в условиях индуцированных колебательно-вращательных переходов в пределах основного электронного терма молекулы и выявлена интерференционная природа этого явления. Обнаружены эффективные рамановские переходы  $\Lambda$  и  $V$ -типа и продемонстрирована их роль в формировании связанного колебательно-вращательного волнового пакета, устойчивого к процессу диссоциации. На основе использования двухимпульсных схем типа «pump-probe» продемонстрирована периодичность стабильных свойств системы в зависимости от задержки между пробным импульсом и импульсом накачки и выявлены характерные собственные частоты системы, обусловленные заселением определенного набора колебательно-вращательных состояний импульсом накачки.

Для случая воздействия импульсов ультракороткой длительности получены аналитические выражения для амплитуд вероятностей различных колебательно-вращательных состояний молекулы обусловленных «дельта-воздействием». Продемонстрировано, что полученные аналитические результаты полностью совпадают с данными точного численного решения нестационарного уравнения Шредингера в условиях, когда длительность воздействующего импульса оказывается существенно меньше характерных времен колебательной и вращательной динамики молекулы, что подтверждает

правомерность аналитического решения. В случае «дельта-воздействия» обнаружено эффективное заселение большого числа высоковозбужденных вращательных состояний, которое обусловлено взаимовлиянием колебательных и вращательных степеней свободы друг на друга и не может быть достигнуто в случае «жесткого ротатора», то есть без учета колебательных степеней свободы молекулы.

В работе также исследован поляризационный отклик газовой среды, состоящей из рассмотренных двухатомных гетероядерных молекул, на интенсивный низкочастотный лазерный импульс. В спектре поляризационного отклика обнаружены низкочастотные компоненты, которые могут быть усилены предварительным эффективным возбуждением среды более мощным импульсом накачки. Полученные результаты имеют принципиальное значение для проблемы генерации излучения в терагерцовом диапазоне частот.

## Основные результаты и выводы

1. Впервые обнаружено явление существенного подавления диссоциации гетероядерных молекул в сильном низкочастотном поле в условиях колебательно-вращательных переходов в пределах одного электронного терма молекулы и продемонстрирована его интерференционная природа.

2. Обнаружены эффективные рамановские переходы  $\Lambda$  и  $V$  –типа, возникающие в интенсивном низкочастотном лазерном импульсе между колебательно-вращательными состояниями в пределах одного электронного терма молекулы и приводящие к формированию волнового пакета связанных колебательно-вращательных состояний, предельно устойчивого к процессу диссоциации.

3. Впервые получены аналитические выражения, позволяющие описать заселение различных колебательно-вращательных состояний и диссоциацию двухатомных гетероядерных молекул при воздействии «дельта»-импульсов, полностью согласующиеся с данными прямого численного решения при малых длительностях воздействующих импульсов.

4. На основе использованного аналитического подхода впервые продемонстрировано взаимовлияние колебательных и вращательных степеней свободы молекулы друг на друга и предложены методы управляемого колебательно-вращательного возбуждения на основе схем типа «rimpr-probe».

5. В случае воздействия «дельта»-импульса на гетероядерную молекулу обнаружено эффективное заселение большого числа высоковозбужденных вращательных состояний, которое обусловлено взаимовлиянием колебательных и вращательных степеней свободы молекулы друг на друга и лежит за рамками широко используемой модели «жесткого ротатора».

6. Впервые продемонстрировано усиление низкочастотных компонент в поляризационном отклике среды из двухатомных гетероядерных молекул на интенсивное ультракороткое воздействие, имеющее важное прикладное значение для генерации излучения в терагерцовом диапазоне частот.

Выражаю свою признательность профессору Тихоновой Ольге Владимировне за всестороннюю поддержку, чуткое руководство и внимание при выполнении работы и написании диссертации. А также за очень дружественное и тёплое отношение. Также благодарю профессора Попова Александра Михайловича за продуктивные обсуждения научных задач и поддержку.

## Список литературы

1. Буренков И.А., Волкова Е.А., Попов А.М., Тихонова О.В., Харин В.Ю. Динамика квантовых систем в интенсивных ультракоротких лазерных импульсах // XIV Международная молодежная научная школа «Когерентная оптика и оптическая спектроскопия», сборник методических заметок, Изд-во Казанского университета. — Казань. 2010. — с. 79-87.
2. Fedorov M.V., Poluektov N.P., Popov A.M., Tikhonova O.V., Kharin V.Yu., Volkova E.A. Interference stabilization revisited // IEEE J. of Selected Topics in Quantum Electronics, V. 18, Issue 1. 2012. — pp. 42-53.
3. Kharin V.Yu., Popov A.M., Tikhonova O.V. Vibrational-rotational behavior of diatomic heteronuclear molecular systems in intense laser pulses // Laser Phys., V. 11, Issue 11. 2012. — p. 1693.
4. Попов А.М., Тихонова О.В., Харин В.Ю. Диссоциация колебательно возбуждённых гетероядерных молекул интенсивным инфракрасным полем // ЖЭТФ, Том 145, Выпуск 3. 2014. — с. 405-413.
5. Kharin V.Yu., Tikhonova O.V. Mutual influence of rotations and vibrations of a strongly “kicked” diatomic heteronuclear molecule // Laser Phys. Lett., V. 11. 2014. — p. 075302.
6. Kharin V.Yu., Popov A.M., Tikhonova O.V., Volkova E.A. Nonperturbative atomic dynamics: population trapping and polarization response in strong laser fields // Chinese Journal of Physics, V. 51, Issue 2014. — pp. 340-365.
7. Попов А.М., Тихонова О.В., Харин В.Ю. Колебательная динамика двухатомных гетероядерных молекул в интенсивных лазерных импульсах // Материалы Международного молодежного научного форума "ЛОМОНОСОВ"-2010, секция "Физика", подсекция "Оптика", доклад №20, М.: МАКС Пресс; 2010.
8. Popov A.M., Tikhonova O.V., Kharin V.Yu. Vibrational dynamics of diatomic heteronuclear molecules in intense femtosecond laser pulses // Abstracts of

the International conference on coherent and nonlinear optics. — Kazan, Russia. 2010.

9. Попов А.М., Тихонова О.В., Харин В.Ю. Динамика колебательных волновых пакетов гетероядерных молекул в интенсивных фемтосекундных лазерных импульсах // Сборник трудов конференции "Фундаментальные проблемы оптики-2010", ИТМО. — Санкт-Петербург. 2010.

10. Kharin V.Yu., Popov A.M., Tikhonova O.V. Vibrational-rotational behavior of diatomic heteronuclear molecules in intense laser pulses // XX Laser Phys. Workshop. — Sarajevo. 2011.

11. Kharin V.Yu., Popov A.M., Tikhonova O.V. Vibrational-rotational dynamics of diatomic heteronuclear molecules in intense femtosecond laser pulses // 3rd International conference on Ultra-intense Laser Interaction science (ULIS 2011), Book of abstracts. — Lisbon, Portugal. 2011. — p. 59.

12. Kharin V.Yu., Popov A.M., Tikhonova O.V. The interplay between vibrations and rotations of a diatomic heteronuclear molecule in an intense low-frequency laser field // XXI Laser Phys. Workshop. — Calgary, Canada. 2012.

13. Kharin V.Yu., Popov A.M., Tikhonova O.V. Vibrational-rotational dynamics of the shocked diatomic heteronuclear molecule // Abstracts of the International conference on coherent and nonlinear optics. — Moscow, Russia. 2013.

14. Kharin V.Yu., Tikhonova O.V. Rotational and vibrational dynamics of a diatomic heteronuclear molecule in an ultrashort low-frequency laser pulse // XXII Laser Physics Workshop. — Prague, Czech Republic. 2013.

15. Kiriyaama H., Moria M., Nakaia Y., Shimomuraa T., Tanouea M., Akutsua A., Okadaa H., Motomuraa T., Kondoa S., Kanazawaa S., Sagisakaa A., Maa J., Daitoa I., Kotakia H., Daidoa H., Bulanova S., Kimuraa T., Tajimaa T. Generation of high-contrast and high-intensity laser pulses using an OPCPA preamplifier in a double CPA, Ti:sapphire laser system // Opt. Commun., V. 282. 2008. — p. 625-628.

16. Strickland D., Mourou G. Compression of amplified chirped optical pulses // Opt. Commun., V. 56. 1985. — pp. 219-221.

17. Agostini P., Fabre F., Mainfray G. et al Free-Free Transitions Following Six-Photon Ionization of Xenon Atoms // *Phys. Rev. Lett.*, V. 42. 1979. — p. 1127.
18. Atomic and free electrons in a strong light field / Fedorov, M.V. — Singapore World Scientific. 1997. 452 pp.
19. Nubbemeyer T., Gorling K., Saenz A., Eichmann U., Sandner W. Strong-Field Tunneling without Ionization // *Phys. Rev. Lett.* V. 101. 2008. — p. 233001.
20. Popov A.M., Tikhonova O.V., Volkova Low-Frequency Strong-Field Ionization and Excitation of Hydrogen Atom // *Laser Phys.*, V. 20. 2010. — Issue 5. — pp. 1028-1037.
21. Shvetsov-Shilovski N.I., Goreslavski S.P., Popruzhenko S.V., Becker W. Capture into Rydberg States and Momentum Distributions of Ionized Electrons // *Laser Phys.*, V. 19. 2009. — p. 1550.
22. Goreslavskii S.P., Popruzhenko S.V. Simple quantum theory of the high energy above threshold ionization in the tunneling regime // *Phys. Lett. A*, V. 299. 1998. — pp. 477-482.
23. Popruzhenko S.V., Korneev P.A., Goreslavskii S.P., Becker W. Laser-Induced Recollision Phenomena: Interference Resonances at Channel Closings // *Phys. Rev. Lett.*, V. 89. 2002. — p. 023001.
24. Манаков Н.Л., Старас А.Ф., Флегель А.В., Фролов М.В. Эффекты плато в спектрах электрон-атомного рассеяния в сильном лазерном поле // *Письма в ЖЭТФ*, Том 76. 2002. — с. 316.
25. Flegel A.V., Frolov M.V., Manakov N.L., Starace A.F. Quantitative rescattering theory for laser-induced high-energy plateau photoelectron spectra // *Phys. Lett. A*, V. 334. 2005. — p. 197.
26. Chen Z., Le A.T., Morishita T., Lin C.D. Quantitative rescattering theory for laser-induced high-energy plateau photoelectron spectra // *Phys. Rev. A*, V. 79. 2009. — p. 033409.

27. Платоненко В.Т., Стрелков В.В. Генерация гармоник высокого порядка в поле интенсивного лазерного излучения // Квантовая электроника, Том 25, Выпуск 7. 1998. — с. 582-600.
28. McPherson A., Gibson G., Jara H. et al Studies of multiphoton production of vacuum-ultraviolet radiation in the rare gases // J. Opt. Soc. Am. B, V. 4. 1987. — p. 595.
29. Ferray M., L'Huillier A. et al Multiple-harmonic conversion of 1064 nm radiation in rare gases // J. Phys. B, V. 21. 1988. — p. L31.
30. Li X.F., L'Huillier A., Ferray M. et al Multiple-harmonic generation in rare gases at high laser intensity // Phys. Rev. A, V. 39. 1989. — pp. 5751-5761.
31. Agostini P., Di Mauro L.F. The physics of attosecond light pulses // Rep. Prog. Phys., V. 67. 2004. — p. 813.
32. Brabec T., Krausz F. Intense few-cycle laser fields: Frontiers of nonlinear optics // Rev. Mod. Phys., V. 72. 2000. — p. 545.
33. Paulus G.G., Grasbon F., Walther H. et al Absolute-phase phenomena in photoionization with few-cycle laser pulses // Nature, V. 414. 2001. — pp. 182-184.
34. Krausz F., Ivanov M. Attosecond physics // Rev. Mod. Phys. V. 81. 2009. — p. 163.
35. Baltuska A., Udem Th., Uiberacker M., Hentschel M., Goulielmakis E., Gohle Ch., Holzwarth R., Yakovlev V.S., Scrinzi A., Hansch T.W., Krausz F. Attosecond control of electronic processes by intense light fields // Nature, V. 421. 2003. — p. 611-615.
36. Paulus G.G., Lindner F., Walther H., Baltuska A., Goulielmakis E., Lezius M., Krausz F. Measurement of the Phase of Few-Cycle Laser Pulses // Phys. Rev. Lett., V. 91. 2003. — p. 253004.
37. Nakajima T., Watanabe S. Phase-dependent excitation and ionization in the multiphoton ionization regime // Opt. Lett., V. 31. 2006. — p. 1920.
38. Peng L.-Y., Gong Q.H., Starace A.F. Angularly resolved electron spectra of H<sup>-</sup> by few-cycle laser pulses // Phys. Rev. A, V. 77. 2008. — p. 065403.

39. Kling M.F., Siedschlag Ch., Verhoef A.J., Khan J.I., Schultze M., Uphues Th., Ni Y., Uiberacker M., Drescher M., Krausz F., Vrakking M.J.J. Control of Electron Localization in Molecular Dissociation // *Science*, V. 312. 2006. — pp. 246-248.
40. Wei-Chao Jiang, Tolstikhin Oleg I., Liang-You Peng, Qihuang Gong Static-field-induced states and their manifestation in tunneling ionization dynamics of molecules // *Phys. Rev. A*, V. 85. 2012. — p. 023404.
41. Hamonou L., Morishita T., Tolstikhin O. I. Molecular Siegert states in an electric field // *Phys. Rev. A*, V. 86. 2012. — p. 013412.
42. Le A.T., Lucchese R.R., Tonzani S., Morishita T., Lin C.D. Quantitative rescattering theory for high-order harmonic generation from molecules // *Phys. Rev. A*, V. 80. 2009. — p. 013401.
43. Scrinzi A., Ivanov M.Yu., Kienberger R., Villeneuve D.M. Attosecond physics // *J. Phys. B*, V. 39. 2006. — p. R1.
44. Lein M., Marangos J.P., Knight P.L. Electron diffraction in above-threshold ionization of molecules // *Phys. Rev. A*, V. 66. 2002. — p. 051404(R).
45. Niikura H., Legare F., Hasbani R., Bandrauk A.D., Ivanov M.Yu., Villeneuve D.M., Corkum P.B. Sub-laser-cycle electron pulses for probing molecular dynamics // *Nature*, V. 417. 2002. — pp. 917-922.
46. Niikura H., Legare F., Hasbani R., Ivanov M.Yu., Villeneuve D.M., Corkum P.B. Probing molecular dynamics with attosecond resolution using correlated wave packet pairs // *Nature*, V. 421. 2003. — pp. 826-829.
47. Feuerstein B., Thumm U. Mapping of coherent and decohering nuclear wave-packet dynamics in D<sub>2</sub><sup>+</sup> with ultrashort laser pulses // *Phys. Rev. A*, V. 67. 2003. — p. 063408.
48. Ergler Th., Rudenko A., Feuerstein B., Zrost K., Schroter C.D., Moshhammer R., Ullrich J. Spatiotemporal Imaging of Ultrafast Molecular Motion: Collapse and Revival of the D<sub>2</sub><sup>+</sup> Nuclear Wave Packet // *Phys. Rev. Lett.*, V. 95. 2005. — p. 193001.

49. Rudenko A., Zrost K., Ergler Th., Voitkiv A.B., Najjari B., de Jesus V.L.B., Feuerstein B., Schroter C.D., Moshhammer R., Ullrich J. Coulomb singularity in the transverse momentum distribution for strong-field single ionization // *J. Phys. B*, V. 38. 2005. — p. L191.
50. Hu S.X., Collins L.A. Imaging Molecular Structures by Electron Diffraction Using an Intense Few-Cycle Pulse // *Phys. Rev. Lett.*, V. 94. 2005. — p. 073004.
51. M., Lein Molecular imaging using recolliding electrons // *J. Phys. B*, V. 40. 2007. — p. R135.
52. Fedorov M.V., Movsesian A.M. Field-induced effects of narrowing of photoelectron spectra and stabilisation of Rydberg atoms // *Journal Phys. B*, V. 21. 1988. — p. L155
53. Pont M., Gavrilă M. Stabilization of atomic hydrogen in superintense, high-frequency laser fields of circular polarization // *Phys. Rev. Lett.*, V. 65. 1990. — p. 2362.
54. Popov A.M., Tikhonova O.V., Volkova E.A. Strong-field atomic stabilization: numerical simulation and analytical modeling // *J.Phys.B*, V. 36. 2003. — pp. R125-R165.
55. Полуэкто́в Н.П., Фёдоров М.В. Фазовый контроль степени ионизации ридберговских атомов сильным лазерным полем // *ЖЭТФ*, Том 117. 2000. — с. 913.
56. Теория многофотонных процессов в атомах / Б.А. Зон, Л.П. Рапопорт, Н.Л. Манаков. М.: Атомиздат. 1978. 182 с.
57. Giusti-Suzor A., He X., Atabek O., Mies F.H. Above-threshold dissociation of H<sub>2</sub> in intense laser fields // *Phys. Rev. Lett*, V. 64. 1990. — p. 515.
58. Jiang, T.F. High-frequency stabilization and high-order harmonic generation of an excited Morse oscillator under intense fields // *Phys. Rev. A*, V. 48. 1993. — p. 3995.
59. Zavriyev A., Bucksbaum P.H. Light-induced vibrational structure in H<sub>2</sub> and D<sub>2</sub> in intense laser fields // *Phys. Rev. Lett.*, V. 70. 1993. — p. 1077.

60. Multiphoton Processes in Atoms / Delone N.B., Krainov V.P. — Berlin-Heidelberg Springer Verlag. 2000. 314 pp.
61. Нелинейная ионизация атомов лазерным излучением / Делоне Н.Б., Крайнов В.П. М.: Физматлит. 2001. 311 с.
62. Popov A.M., Tikhonova O.V., Volkova E.A. Laser-induced rotational and vibrational dynamics of a molecular system in a strong field // *Las. Phys.*, V. 13. 2003. — pp. 1069–1076.
63. Gavril, M. Atomic stabilization in superintense laser fields // *J.Phys.B*, V. 35. 2002. — p. R147.
64. Atoms in intense laser field / Gavril, M. — New York, Academic Press. 1992. — p. 435.
65. Popov A.M., Tikhonova O.V., Volkova E.A. Molecular H<sup>-2</sup>(+) and D<sup>-2</sup>(+) ions in a strong laser field: A two-particle one-dimensional model // *Laser Phys.*, V. 7, Issue 3. 1997. — p. 844.
66. Zavriyev A., Bucksbaum P.H., Muller H.G., Schumacher D.W. Ionization and dissociation of H<sub>2</sub> in intense laser fields at 1.064  $\mu\text{m}$ , 532 nm, and 355 nm // *Phys. Rev. A*, V. 42. 1990. — p. 5500.
67. Chelkowski S., Zuo T., Atabek O., Bandrauk A.D. Dissociation, ionization, and Coulomb explosion of H<sub>2</sub><sup>+</sup> in an intense laser field by numerical integration of the time-dependent Schrödinger equation // *Phys. Rev. A*, V. 52. 1995. — p. 2977.
68. Aubanel E.E., Bandrauk A.D., Rancourt P. Pulse-shape effects and laser-induced avoided crossings in photodissociation // *Chem. Phys. Lett.*, V. 197. 1992. — pp. 419-424.
69. Charron E., Giusti-Suzor A., Mies F.H. Coherent control of photodissociation in intense laser fields // *J. Chem. Phys.*, V. 103. 1995. — p. 7359.
70. Sukharev M.E., Fedorov M.V. Strong-Field Interference Stabilization in Molecules // *Laser Phys.*, V. 12, Issue 2. 2002. — pp. 491-497.
71. Stapelfeldt H., Seideman T. Colloquium: “Aligning molecules with strong laser pulses” // *Rev. of Modern Phys.*, V. 75. 2003. — pp. 543-557.

72. Seideman T. Rotational excitation and molecular alignment in intense laser fields // *J.Chem.Phys.*, V. 103. 1995. — p. 7887.
73. Seideman T. On the dynamics of rotationally broad, spatially aligned wave packets // *J.Chem.Phys.*, V. 115. 2001. — p. 5965.
74. Делоне Н.Б., Крайнов В.П., Сухарев М.Е. Ориентация и фокусировка молекул и молекулярных ионов в поле лазерного излучения // *Труды ИОФ РАН*, Том 57. 2000. — с. 27-58.
75. Andryushin A.I., Fedorov M.V. Rotational quasienergy states and alignment of molecules in a strong laser field // *JETP*, V. 89. 1999. — p. 837.
76. Andryushin A.I., Fedorov M.V. Alignment of Diatomic Molecules in a Laser Field // *Laser Phys.*, V. 10. 2000. — p. 226.
77. Makarov V.P., Fedorov M.V. Rotational spectrum of diatomic molecules in the field of an intense electromagnetic wave // *JETP*, V. 43. 1976. — p. 615.
78. Friedrich B., Herschbach D. Alignment and Trapping of Molecules in Intense Laser Fields // *Phys.Rev.Lett.*, V. 74. 1995. — pp. 4623-4626.
79. Cai L., Marango J., Friederich B. Time-Dependent Alignment and Orientation of Molecules in Combined Electrostatic and Pulsed Nonresonant Laser Fields // *Phys. Rev. Lett.*, V. 86. 2001. — pp. 775-778.
80. Lee K.F., Litvinuuk I.V., Dooley P.V. et al Two-pulse alignment of molecules // *J. Phys. B*, V. 37. 2004. — p. L43.
81. Charron E., Giusti-Suzor A., Mies F.H. Coherent Control of Isotope Separation in HD<sup>+</sup> Photodissociation by Strong Fields // *Phys. Rev. Lett.*, V. 75. 1995. — pp. 2815-2818.
82. Karczmarek J., Wright J., Corkum P., Ivanov M. Optical Centrifuge for Molecules // *Phys. Rev. Lett.*, V. 82. 1999. — p. 3420.
83. Molodenski M.S., Tikhonova O.V. Comparison of quantum and classical approaches to the problem of rotational molecular dynamics in the presence of a laser field // *Laser Phys.*, V. 14. 2004. — pp. 1191-1199.

84. Molodenski M.S., Tikhonova O.V. Localization and alignment of a nuclear wave-packet during rotational dynamics in a strong laser field // *Laser Phys.*, V. 13. 2003. — pp. 1205-1211.
85. Posthumus J.H. et al Double-pulse measurements of laser-induced alignment of molecules // *J. Phys. B*, V. 31. 1998. — p. L985.
86. B.A., Zon Classical theory of the molecule alignment in a laser field // *Eur.Phys.Journal D*, V. 8. 2000. — p. 377.
87. Ellert Ch., Corkum P.B. Disentangling molecular alignment and enhanced ionization in intense laser fields // *Phys.Rev.A*, V. 59. 1999. — pp. R3170-R3173.
88. Larsen J. et al Three Dimensional Alignment of Molecules Using Elliptically Polarized Laser Fields // *Phys.Rev.Lett.*, V. 85. 2000. — pp. 2470-2473.
89. Молоденский М.С., Тихонова О.В. Динамика локализованных волновых пакетов вращательных состояний молекулы в сильном лазерном поле // *ЖЭТФ*, Том 125. 2004. — с. 1245.
90. Авербух И.Ш., Перельман Н.Ф. Динамика волновых пакетов высоковозбужденных состояний атомов и молекул // *УФН*, Том 161, Выпуск 7. 1991. — с. 41-81.
91. Marzdi I., Saif F., Bialynski-Birula I. et al Quantum carpets made simple // *Acta Physica Slovaca*, V. 48. 1998. — p. 323.
92. Ivanov M., Shapiro E., Spanner M. Quantum information approach to quantum control: finding an alphabet for the language of molecular dynamics // *XII Int. Laser Phys. Workshop*. — Hamburg. 2003. — p. 64.
93. Shapiro E., Spanner M., Ivanov M. Control of wave-packet dynamics by AC Stark shift // *XII Int. Laser Phys. Workshop*. — Hamburg. 2003. — p. 117.
94. Ivanov M., Spanner M., Pshenichnikov M. Marrying optimal control and nonlinear optics: pulse compression to single-cycle regime // *XII Int. Laser Phys. Workshop*. — Hamburg. 2003. — p. 287.

95. Андриюшин А.И., Федоров М.В. Квазиэнергетические вращательные состояния и выстраивание молекул в сильном лазерном поле // ЖЭТФ, Том 116. 1999. — с. 1551–1564.
96. Sukharev M.E., Krainov V.P. Rotation and alignment of diatomic molecules and their molecular ions in strong laser fields // ЖЭТФ, V. 86. 1998. — pp. 318-322.
97. Sukharev M.E., Krainov V.P. Vibration, rotation and dissociation of molecular ions in a strong laser field // J.Opt.Soc.Am.B, V. 15. 1998. — pp. 2201-2205.
98. Дыхне А.М., Юдин Г.Л. Вынужденные эффекты при "встряске" электрона во внешнем электромагнитном поле // УФН, Том 121, Выпуск 1. 1977. — с. 157-168.
99. Дыхне А.М., Юдин Г.Л. "Встряхивание" квантовой системы и характер стимулированных им переходов // УФН, Том 125, Выпуск 3. 1978. — с. 377-407.
100. You D., Bucksbaum P.H. Propagation of half-cycle far infrared pulses // J. Opt. Soc. Am. B, V. 7. 1997. — pp. 1651-1655.
101. Averbukh I.Sh., Arvieu R. Angular focusing, squeezing and rainbow formation in a strongly driven quantum rotor // Phys.Rev.Lett., V. 87. 2001. — p. 163601.
102. Leibcher M., Averbukh I.Sh., Rabitz H. Molecular alignment by trains of short laser pulses // Phys. Rev. Lett., V. 90. 2003. — p. 213001.
103. Leibcher M., Averbukh I.Sh., Rabitz H. Enhanced molecular alignment by short laser pulses // Phys.Rev.A, V. 69. 2004. — p. 013402.
104. Leibcher M., Averbukh I.Sh., Rozmej P., Arvien R. Semiclassical catastrophes and cumulative angular squeezing of a kicked quantum rotor // Phys. Rev. A, V. 69. 2004. — p. 032102.
105. Korech O., Steinitz U., Gordon R.J., Averbukh I.Sh., Prior Y. Observing molecular spinning via the rotational Doppler effect // Nature Photonics, 7. 2013. — pp. 711-714.

106. Giusti-Suzor A., Mies F.H. Vibrational trapping and suppression of dissociation in intense laser fields // *Phys. Rev. Lett.*, V. 68. 1992. — p. 3869.
107. Fuji T., Nomura Y. Generation of Phase-Stable Sub-Cycle Mid-Infrared Pulses from Filamentation in Nitrogen // *Appl. Sci.*, V. 3. 2013. — pp. 122-138.
108. Moore F.L., Robinson J.C., Bharucha C.F. et al Atom optics realization of quantum delta-kicked rotor // *Phys.Rev.Lett.*, V. 75. 1995. — p. 4598.
109. Ammann H., Gray R., Shvarchuck I., Christensen N. Quantum delta-kicked rotor: experimental observation of decoherence // *Phys.Rev.Lett.*, V. 80. 1998. — p. 4111.
110. Oskay H., Steck D.A., Raizen M.G. Observation of cumulative Spatial focusing of atoms // *Phys.Rev.Lett.*, V. 89. 2002. — p. 283001.