

## ВОЗДЕЙСТВИЕ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ВЕЩЕСТВО

PACS 33.80.Gj; 42.65.Re

# Зависимость преддиссоциации В-состояния $I_2$ , индуцированной фемтосекундным лазерным импульсом, от фазовой модуляции импульса

Ю.И.Костюкевич, С.Я.Уманский

*Теоретически рассмотрены процессы накачки и лазерно-индуцированной преддиссоциации В-состояния молекулы  $I_2$  под действием фемтосекундных лазерных импульсов. Получена аналитическая формула, описывающая зависимость интенсивности преддиссоциации от таких параметров фемтосекундных импульсов, как спектральный чирп, спектральная ширина и время задержки между импульсами. На основе этой формулы проведены численные расчеты зависимости выхода преддиссоциации от параметров фазовой модуляции импульса накачки и связывающего импульса.*

**Ключевые слова:** фемтосекундные импульсы, управление химической реакцией.

## 1. Введение

Возможность управления химическими реакциями давно привлекает внимание теоретиков и экспериментаторов. Наиболее перспективным в настоящее время методом управления химическими процессами является применение сверхкоротких лазерных импульсов. Ранее использовались лазерные импульсы длительностью от десятков пикосекунд, а сейчас практически все эксперименты выполняются с фемтосекундными импульсами. Успехи науки в этом направлении были отмечены присуждением Ахмеду Зивейлу Нобелевской премии [1].

Важнейшая особенность фемтосекундных импульсов – их большая спектральная ширина. Довольно короткие фемтосекундные импульсы имеют спектральную ширину, достаточную для возбуждения одновременно нескольких колебательных состояний молекулы. Такие одновременно возбужденные колебательные состояния называют когерентным колебательным волновым пакетом. Если химическая реакция происходит с участием не одного колебательного состояния, а целого когерентного пакета, то, варьируя амплитудно-фазовые характеристики лазерного импульса, можно существенным образом влиять на эффективность этой реакции [2].

В настоящей работе рассматривается преддиссоциация В-состояния молекулы  $I_2$ , индуцированная фемтосекундным лазерным импульсом. Предварительная населенность В-состояния вначале создается другим фемтосекундным импульсом, и таким образом в данном состоянии возбуждается колебательный волновой пакет. Изучена зависимость интенсивности преддиссоциации В-состояния от параметров амплитудно-фазовой модуляции фемтосекундных импульса накачки и зондирующего импульса и от времени задержки между импульсом накачки и связывающим импульсом.

Ю.И.Костюкевич, С.Я.Уманский. Институт химической физики им. Н.Н.Семенова РАН, Россия, 119991 Москва, ул. Косыгина, 4; e-mail: yura542@gmail.com

Поступила в редакцию 23 августа 2011 г., после доработки – 19 октября 2011 г..

В экспериментах с фемтосекундными импульсами обычно используется гауссова форма фазовой модуляции:

$$E(t) = E_0 \exp\left(-\frac{t^2}{\tau^2}\right) \cos\left(\omega_0 t + \frac{\gamma t^2}{2} + \delta\right). \quad (1)$$

Для нее спектральный чирп  $\beta$  и спектральная ширина  $\Delta\omega$  определяются, как известно [3], соотношениями

$$\beta = \frac{4\gamma\tau^4}{4 + \gamma^2\tau^4}, \quad \Delta\omega = \frac{\sqrt{4 + \gamma^2\tau^4}}{\tau}. \quad (2)$$

Обычно в экспериментах варьируют спектральный чирп при фиксированной спектральной ширине. При таком способе управления растет длительность импульса, поскольку варьирование спектрального чирпа приводит к относительным фазовым задержкам гармоник в пакете.

В настоящей работе использовались параметры потенциальных кривых, приведенные в [4]. Для аппроксимации термов состояний X и В применялся потенциал Морзе, а терма состояния а – модифицированный потенциал Морзе (табл.1, 2 и рис.1). Необходимо отметить, что определению термов молекулы иода посвящено большое количество теоретических и экспериментальных работ, и результаты, полученные разными авторами, могут различаться. Подробное обсуждение данного вопроса можно найти в работе [5].

Табл.1. Параметры потенциала  $U = D\{1 - \exp[\alpha(r - r_e)]\}^2 + T$ , использованного в настоящей работе.

| Состояние | $D$ (см <sup>-1</sup> ) | $\alpha$ (Å <sup>-1</sup> ) | $r_e$ (Å) | $T$ (см <sup>-1</sup> ) |
|-----------|-------------------------|-----------------------------|-----------|-------------------------|
| X         | 12440                   | 1.875                       | 2.656     | 0                       |
| B         | 5169                    | 1.696                       | 3.025     | 15771                   |

Примечание:  $r_e$  – равновесное расстояние;  $r$  – межъядерное расстояние.

Табл.2. Параметры потенциала  $U = D_1 \exp[-2\alpha_1(r - r_{e1})] - 2D_2 \times \exp[-\alpha_2(r - r_{e2})] + T$ , использованного в настоящей работе.

| Состояние                         | $D_1$ (см <sup>-1</sup> ) | $D_2$ (см <sup>-1</sup> ) | $\alpha_1$ (Å <sup>-1</sup> ) | $\alpha_2$ (Å <sup>-1</sup> ) | $r_{e1}$ (Å) | $r_{e2}$ (Å) | $T$ (см <sup>-1</sup> ) |
|-----------------------------------|---------------------------|---------------------------|-------------------------------|-------------------------------|--------------|--------------|-------------------------|
| a1 <sub>g</sub> ( <sup>3</sup> Π) | 281.73                    | 63.73                     | 1.5498                        | 0.6853                        | 4.0262       | 5.812        | 12440                   |

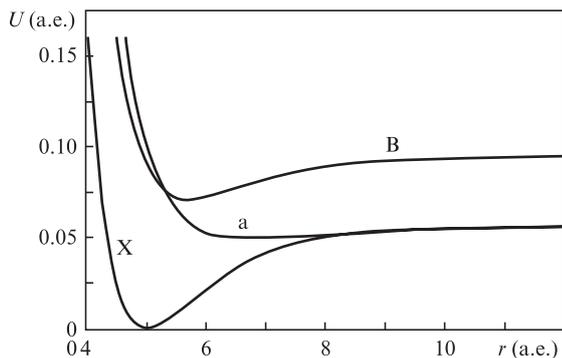


Рис.1. Потенциальные кривые, использованные в настоящей работе.

## 2. Моделирование управления преддиссоциацией

Рассмотрим процесс накачки и индуцированной преддиссоциации. Молекула подвергается воздействию двух последовательных фемтосекундных лазерных импульсов: импульса накачки и зондирующего импульса. Мы предполагаем, что лазерное излучение линейно поляризовано. При определении населенности в конечном состоянии нами использовались следующие предположения [3]:

1) напряженность электромагнитного лазерного поля достаточно мала, так что можно применить теорию возмущений в первом неисчезающем порядке для вычисления амплитуд перехода между различными электронными состояниями;

2) несущие частоты таковы, что частота накачивающего излучения  $\omega_1$  обеспечивает только переход  $X \rightarrow B$ , а частота поля зондирующего импульса  $\omega_2$  – переход  $B \rightarrow a$ ;

3) спектральная ширина накачивающего излучения  $\Delta\omega_1$  такова, что возбуждаются только дискретные уровни В-состояния;

4) импульсы не перекрываются во времени;

5) взаимодействием колебательных и вращательных степеней свободы можно пренебречь.

6) дипольный момент слабо зависит от межатомного расстояния, так что можно применить приближение Франка–Кондона.

7) начальная населенность колебательно-вращательных состояний описывается распределением Больцмана с температурой, равной 300 К.

Принимая во внимание эти соображения, мы можем исследовать динамику волновых пакетов в молекуле. Эволюция электронного колебательно-вращательного состояния описывается уравнением Шредингера

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = H\Psi \quad (3)$$

с гамильтонианом

$$H = H_0 + V, \quad (4)$$

где  $H_0$  – гамильтониан невозмущенного состояния, а оператор возмущения  $V$  описывает взаимодействие с лазерным полем.

Сначала рассмотрим случай, когда в обоих состояниях имеются только дискретные уровни. Этот случай соответствует процессу накачки. Описание процесса преддиссоциации, где переход осуществляется из состояний дис-

кретного спектра в состояния непрерывного спектра, будет получено предельным переходом. Пусть индекс «а» обозначает первое электронное состояние, а индекс «b» – второе. Тогда выражение для суммарной возмущенной волновой функции будет иметь вид

$$\Psi = \sum_i a_i(t) \exp(i\omega_i^a t) \psi_i^a + \sum_i b_i(t) \exp(i\omega_i^b t) \psi_i^b, \quad (5)$$

где суммирование ведется по колебательным состояниям;  $\psi_i^{a,b}$  –  $i$ -е колебательные волновые функции электронных состояний а и b;  $\omega_i^{a,b} = \mathcal{E}_i^{a,b}/\hbar$ ;  $\mathcal{E}_i^{a,b}$  – энергии  $i$ -х колебательных состояний термов а и b. Подставим (5) в уравнение Шредингера, умножим полученное выражение на сопряженные волновые функции и, ограничившись первым порядком теории возмущений, получим [6]

$$b_j(t) = -\frac{i}{\hbar} \int \sum_i a_i^0 \exp[i(\omega_i^a - \omega_j^b)t] V_{ij} dt, \quad (6)$$

где  $a_i^0$  – начальное значение коэффициента  $a_i(t)$ . При моделировании процесса накачки необходимо найти населенность отдельных колебательных уровней. Учтем, что в начальный момент времени заселен только первый колебательный уровень. Тогда

$$|b_j(t)|^2 = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int a_1^0 \exp[i(\omega_1^a - \omega_j^b)t] V_{1j} dt \right|^2. \quad (7)$$

В случае процесса преддиссоциации суммарная населенность

$$P_{\text{tot}} = \sum_j |b_j(t)|^2 = \frac{1}{\hbar^2} \sum_j \left| \int \sum_i a_i^0 \exp[i(\omega_i^a - \omega_j^b)t] V_{ij} dt \right|^2. \quad (8)$$

Переходя от суммирования по  $j$  к интегрированию по энергиям  $\mathcal{E}$ , получаем

$$P_{\text{tot}} = \left| \sum_j b_j(t) \right|^2 = \frac{1}{\hbar^2} \int \rho(\mathcal{E}) \times \left| \int \sum_i a_i^0 \exp\left[i\left(\omega_i^a - \frac{\mathcal{E}}{\hbar}\right)t\right] V_{ij} dt \right|^2 d\mathcal{E}, \quad (9)$$

где  $\rho(\mathcal{E})$  – плотность уровней.

## 3. Вычисление интегралов перекрытия

Оператор возмущения  $V$  представляет собой скалярное произведение вектора дипольного момента молекулы на вектор напряженности электрического поля лазерного излучения. Для его расчета необходимо выполнить несколько процедур: вычислить интегралы перекрытия колебательных состояний, учесть вращение молекулы и вычислить интеграл по времени.

Поскольку вращение молекул приводит лишь к появлению дополнительного множителя, рассмотрим вначале его. Необходимо расписать скалярное произведение сферических тензоров, соответствующих вектору напряженности электрического поля  $\mathbf{E}_t$  и вектору дипольного момента  $\boldsymbol{\mu}_e$  [7]:

$$H'(t) = -T^1(\mathbf{E}_t) \cdot T^1(\boldsymbol{\mu}_e) = -T_0^1(\mathbf{E}_t) \cdot T_0^1(\boldsymbol{\mu}_e). \quad (10)$$

Если обозначить угловую часть волновой функции как  $|J, \Omega, M_j\rangle$ , то мы получим выражение для матричных элементов:

$$\begin{aligned} & \langle J, \Omega, M_j | -E_0(t) T_0^1(\mu_e) [D_{00}^{(1)}]^* | J', \Omega', M_j' \rangle \\ & = -E_0(t) \mu_0 (-1)^{J-M_j} \\ & \times \begin{pmatrix} J & 1 & J' \\ -M_j & 0 & M_j' \end{pmatrix} (-1)^{J-\Omega} \begin{pmatrix} J & 1 & J' \\ -\Omega & q & \Omega' \end{pmatrix} \sqrt{(2J+1)(2J'+1)}, \end{aligned} \quad (11)$$

где матрицы обозначают 3j-символы Вигнера;  $J$  – вращательное число;  $\Omega$  – полный момент импульса электронов;  $M_j$  – проекция  $J$  на ось  $z$ ;  $D_{00}^{(1)}$  – D-функция [10];  $q$  – номер компоненты сферического тензора (10). Значения матричных элементов дипольного момента  $\mu_0$  известны из литературы:  $\mu_0 = 0.03 D$  для перехода  $B \rightarrow a$  [8] и  $0.8 D$  для перехода  $X \rightarrow B$  между основным и первым возбужденным состояниями [9].

Теперь обсудим вычисление интеграла по времени. Эта часть вычислений является также общей и для процесса накачки, и для процесса преддиссоциации. Зависящая от времени часть возмущения

$$\begin{aligned} V & = \exp\left[\frac{(t-t_0)^2}{\tau^2}\right] \cos\left(\omega t + \frac{\gamma}{2} t^2\right) \\ & = \exp\left[\frac{(t-t_0)^2}{\tau^2}\right] \operatorname{Re}\left\{\exp\left[i\left(\omega t + \frac{\gamma}{2} t^2\right)\right]\right\}. \end{aligned} \quad (12)$$

Рассмотрим внутренний интеграл по времени, входящий в выражение (9):

$$\begin{aligned} & \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left[i\left(\omega_i - \frac{\mathcal{E}}{\hbar}\right)t\right] \exp\left[-\frac{t^2}{\tau^2} + i\left(\omega + \frac{\gamma}{2} t^2\right)\right] \\ & \times \exp\left[i\left(\omega_i - \frac{\mathcal{E}}{\hbar}\right)t_0\right] dt, \end{aligned} \quad (13)$$

где  $\omega_i$  – частота, отвечающая  $i$ -му колебательному уровню. Это обычный гаусов интеграл. Он легко берется и равен

$$\begin{aligned} & \exp\left[-\frac{\tau^2(\omega_i - \mathcal{E}/\hbar + \omega)^2}{4(1 + \tau^4\gamma^2/4)} - \left(1 + i\tau^2\frac{\gamma}{2}\right)\sqrt{\pi}\right] \\ & \times \frac{\exp[-i \arctan(\tau^2\gamma/2)] \exp[i(\omega_i - \mathcal{E}/\hbar)t_0]}{\sqrt[4]{1/\tau^4 + \gamma^2/4}}. \end{aligned} \quad (14)$$

Пусть не зависящая от времени часть возмущения  $\mu_i(\mathcal{E}) = \mu_0^{\text{vib}}(\mathcal{E})$ , где  $\mu_i^{\text{vib}}(\mathcal{E})$  – интеграл перекрытия  $i$ -й волновой функции дискретного спектра и волновой функции непрерывного спектра, соответствующей энергии  $\mathcal{E}$ . Выражение для вероятности перехода можно упростить, используя введенные раньше определения спектрального чирпа и спектральной ширины. Тогда окончательное выражение для населенности состояния  $a$  запишется в виде

$$\begin{aligned} P_{\text{tot}} & = \frac{\mu_0^2 \pi |\bar{E}|^2}{\hbar^2} \frac{\tau}{\Delta\omega} \int_{E_{\text{min}}}^{\infty} \rho(\mathcal{E}) \left| \sum_{i=i_{\text{min}}}^{i_{\text{max}}} a_i^0 \mu_i^{\text{vib}}(\mathcal{E}) \right|^2 \\ & \times \exp\left[-\frac{(\omega_i - \mathcal{E}/\hbar + \omega)^2}{\Delta\omega^2}\right] \cos\left[\left(\omega_i - \frac{\mathcal{E}}{\hbar}\right)t_0 - \left(\omega_i - \frac{\mathcal{E}}{\hbar} + \omega\right)^2 \frac{\beta}{8}\right]^2 d\mathcal{E}. \end{aligned} \quad (15)$$

Теперь рассмотрим вопрос о вычислении интегралов перекрытия колебательных волновых функций. Для про-

цесса накачки этот интеграл вычислялся с помощью явных выражений для колебательных волновых функций. Для процесса преддиссоциации  $\mu_i^{\text{vib}}(\mathcal{E})$  представляет собой интеграл перекрытия  $i$ -й колебательной волновой функции притягивающего состояния с ядерной функцией отталкивающего состояния с энергией  $\mathcal{E}$ . Используя квазиклассическое приближение, получим [10]

$$\mu(\mathcal{E}) = \frac{2}{\sqrt{v|F_1 - F_2|}} \cos\left(\frac{S_0}{\hbar} + \frac{\pi}{4}\right). \quad (16)$$

Здесь в точке пересечения термов (межъядерное расстояние  $r = r_0$ ) скорости относительного радиального движения ядер  $v_1 = v_2 = v$ ;

$$F_{1,2} = \left. \frac{dU_{1,2}(r)}{dr} \right|_{r=r_0}$$

– силы в точке пересечения термов;  $U_{1,2}(r)$  – потенциалы соответствующих термов. Явное выражение для  $S_0$  имеет вид

$$\begin{aligned} S_0 & = \int_{a_1}^{r_0} \sqrt{2m[\mathcal{E} - U_1(r)]} dr \\ & - \int_{a_2}^{r_0} \sqrt{2m[\mathcal{E} - U_2(r)]} dr, \quad r = r_0, \end{aligned} \quad (17)$$

где  $m$  – масса атома;  $a_1, a_2$  – точки поворота. Предположим, что населенность вращательных уровней распределена по закону Больцмана:

$$\rho_B(J, i) = \frac{(2J+1) \exp[-\mathcal{E}(i, J)/(k_B T)]}{Q_{\text{vib}} Q_{\text{rot}}}. \quad (18)$$

Здесь  $Q_{\text{vib}}$  и  $Q_{\text{rot}}$  – колебательная и вращательные статсуммы. Собирая все вместе и переходя от интегрирования по энергиям к интегрированию по волновым числам  $k$ , мы получаем результирующее выражение для вероятности преддиссоциации в виде

$$\begin{aligned} P_{\text{tot}} & = \frac{\mu_0^2 \pi |\bar{E}|^2}{\hbar^2} \frac{\tau}{\Delta\omega} \int_{k_{\text{min}}}^{\infty} \left| \sum_{J_1, J_2} \sum_{M_{J_1}=-J_1}^{J_1} \sum_{M_{J_2}=-J_2}^{J_2} \sum_{i=i_{\text{min}}}^{i_{\text{max}}} \frac{\rho_B(J_i, i)}{2J_i+1} \right. \\ & \times a_i^0 \mu_i^{\text{vib}}(k, J_1, M_{J_1}, J_2, M_{J_2}) \Xi(k, \omega_i, \Delta\omega, \tau_0, \omega, \beta) \left. \right|^2 dk, \\ & k^2 = 2m\mathcal{E}/\hbar^2, \end{aligned} \quad (19)$$

где

$$\begin{aligned} \Xi(k, \omega_i, \Delta\omega, \tau_0, \omega, \beta) & = \exp\left\{-\frac{[\omega_i - \hbar k^2/(2m) + \omega]^2}{\Delta\omega^2}\right\} \\ & \times \cos\left[\left(\omega_i - \frac{\hbar k^2}{2m}\right)\tau_0 - \left(\omega_i - \frac{\hbar k^2}{2m} + \omega\right)^2 \frac{\beta}{8}\right]; \end{aligned} \quad (20)$$

$$\begin{aligned} \mu_i^{\text{vib}}(\mathcal{E}, J_1, M_{J_1}, J_2, M_{J_2}) & = \frac{2(-1)^{2J_2 - \Omega - M_{J_2}}}{\sqrt{v|F_1 - F_2|}} \cos\left(\frac{S_0}{\hbar} + \frac{\pi}{4}\right) \\ & \times \begin{pmatrix} J_2 & 1 & J_1 \\ -M_{J_2} & 0 & M_{J_1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_2 & 1 & J_1 \\ -\Omega & q & \Omega' \end{pmatrix} \sqrt{(2J_2+1)(2J_1+1)}; \end{aligned} \quad (21)$$

$\tau_0$  – время задержки между импульсом накачки и зондирующим импульсом.

Рассмотрим коэффициент  $\mu_i^{\text{vib}}(\mathcal{E}, J_1, M_{J_1}, J_2, M_{J_2})$ . Видно, что в выражение (21) входит произведение 3j-символов,

которые отличны от нуля, только если сумма элементов нижней строки равна нулю, а элементы верхней строки удовлетворяют правилу треугольника. Таким образом, мы делаем вывод, что  $M_{J_1} = M_{J_2}$ . Кроме того,  $J_2 = J_1 \pm 1$ ,  $J_1$ . Следовательно, мы избавляемся от суммирования по  $M_{J_2}$ , что значительно упростит вычисления. Однако даже в этом случае вычисление вероятности по формуле (19) очень проблематично, поэтому мы постараемся использовать разумные физические приближения.

#### 4. Упрощения

Прежде всего, отметим, что при малых значениях  $J$  (примерно 5–10) вычисления могут быть проведены на персональном компьютере за приемлемое время. Однако при комнатных температурах возбужденными оказываются состояния с вращательными числами 50–200. Поэтому мы постараемся использовать приближение больших  $J$ . Во-первых, пренебрежем зависимостью энергии уровней от  $J$ . Это даст нам возможность отдельно провести суммирование по 3j-символам.

Рассмотрим соотношение

$$A = \sum_{J_2=J_1\pm 1, J_1} (-1)^{2J_2-\Omega-M_{J_2}} \begin{pmatrix} J_2 & 1 & J_1 \\ -M_{J_1} & 0 & M_{J_2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_2 & 1 & J_1 \\ -1 & q & 1 \end{pmatrix} \times \sqrt{(2J_2+1)(2J_1+1)}. \quad (22)$$

Точное выражение для него имеет следующий вид:

$$A = -\frac{(-1)^{-1-2J_1}(1+2J_1)M_{J_1}}{J_1(1+3J_1+2J_1^2)} - (-1)^{-1+2J_1-2M_{J_1}} \times \sqrt{[1+2(-1+J_1)](1+2J_1)} \frac{\sqrt{(J_1^2-1)(J_1^2-M_{J_1}^2)}}{J_1(-1+4J_1^2)} - (-1)^{-1-2J_1} \times \frac{\sqrt{(1+2J_1)[1+2(J_1+1)]} \sqrt{J_1(2+J_1)(1+2J_1+J_1^2-M_{J_1}^2)}}{3+11J_1+12J_1^2+4J_1^3}. \quad (23)$$

Сразу отметим, что при суммировании по  $M_J$  от  $-J$  до  $J$  первое слагаемое обращается в нуль. В пределе больших  $J$  выражение (23) упрощается и становится асимптотически равным

$$\frac{\sqrt{J^2-M_J^2}}{J} \approx 1 - \frac{1}{2} \left( \frac{M_J}{J} \right)^2. \quad (24)$$

Теперь элементарно выполнить суммирование по  $M_J$ , используя известную формулу для суммы квадратов идущих подряд натуральных чисел. Тогда получим

$$2J+1 - \frac{(1+J)(1+2J)}{6J}. \quad (25)$$

Опять воспользовавшись пределом больших  $J$ , получим асимптотическое выражение для (25):

$$1 + \frac{5}{3}J. \quad (26)$$

Теперь все члены в (19), зависящие от  $J$ , соберутся в выражение

$$\frac{\rho_B(J, i)}{2J+1} \left( 1 + \frac{5}{3}J \right), \quad (27)$$

которое в пределе больших  $J$  преобразуется к виду

$$\frac{5}{6} \rho_B(J, i). \quad (28)$$

Таким образом, при больших вращательных числах выражение (19) значительно упрощается:

$$P_{\text{tot}} = \frac{\mu_0^2 \pi |\bar{E}|^2}{\hbar^2} \frac{\tau}{\Delta\omega} \int_{k_{\min}}^{\infty} \left| \sum_{i=i_{\min}}^{i_{\max}} \sum_j \frac{10}{6} \rho_B(J, i) a_i^0 \times \Xi(k, \omega_i, \Delta\omega, \tau_0, \omega, \beta) \frac{\cos(S_0/\hbar + \pi/4)}{\sqrt{|v|F_1 - F_2|}} \right|^2 dk. \quad (29)$$

В принципе, с неплохой точностью можно провести также суммирование по  $J$ , полагая, что сумма значений плотности распределения с хорошей точностью будет близка к единице. В этом случае формула (19) тоже значительно упростится:

$$P_{\text{tot}} = \frac{\mu_0^2 \pi |\bar{E}|^2}{\hbar^2} \frac{25\tau}{9\Delta\omega} \int_{k_{\min}}^{\infty} \left| \sum_{i=i_{\min}}^{i_{\max}} a_i^0 \exp \left\{ \frac{[\omega_i - \hbar k^2/(2m) + \omega]^2}{\Delta\omega^2} \right\} \times \cos \left[ \left( \omega_i - \frac{\hbar k^2}{2m} \right) \tau_0 - \left( \omega_i - \frac{\hbar k^2}{2m} + \omega \right) \frac{\beta}{8} \right] \times \frac{\cos(S_0/\hbar + \pi/4)}{\sqrt{|v|F_1 - F_2|}} \right|^2 dk. \quad (30)$$

Остается, однако, вопрос об определении коэффициентов  $a_i^0$ , квадраты которых представляют собой населенности состояния В. Поскольку в нашем случае накачка в В-состояние осуществляется также фемтосекундным лазером, причем исходно в Х-состоянии заселен только первый колебательный уровень, то формула (30) может быть использована для получения выражения для этих коэффициентов:

$$a_i^0 = S_{0i} \frac{\mu_0 |\bar{E}|}{\hbar} \sqrt{\frac{\pi\tau}{\Delta\omega}} \exp \left[ \frac{(\omega_0 - \mathcal{E}/\hbar + \omega)^2}{\Delta\omega^2} \right] \times \cos \left[ \left( \omega_0 - \frac{\mathcal{E}_i}{\hbar} + \omega \right) \frac{\beta}{8} \right], \quad (31)$$

где  $S_{0i}$  – интеграл перекрытия первого колебательного уровня в Х-состоянии с  $i$ -м колебательным уровнем В-состояния. Следует отметить, что полученные формулы применимы только в том случае, когда импульсы не перекрываются во времени. В противном случае мы не имели бы права проводить отдельно интегрирование по времени для населенности каждого состояния.

#### 5. Результаты и выводы

В расчетах использовались следующие параметры лазерного излучения:

- напряженность накачивающего и связывающего лазерных полей  $3 \times 10^8$  В/м;
- длительность импульсов 20 фс, спектральная ширина 30 фс<sup>-1</sup>;
- длина волны накачивающего излучения 500 нм, что соответствует полосе поглощения;
- длина волны связывающего излучения 800 нм;
- спектральные чирпы импульса накачки и связывающего импульса 10 фс<sup>-2</sup>, время задержки между импульсами 5000 фс (если не оговорено противное).

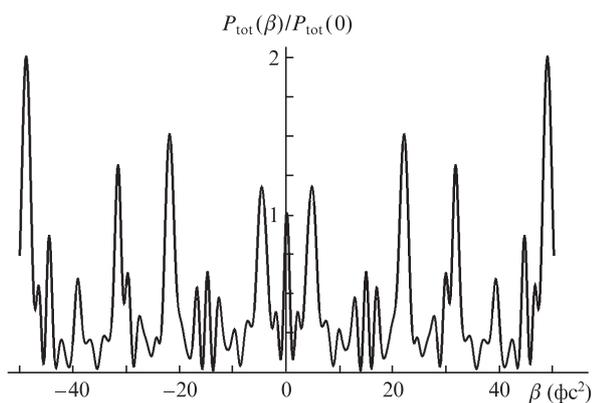


Рис.2. Зависимость интенсивности преддиссоциации от спектрального чирпа импульса накачки.

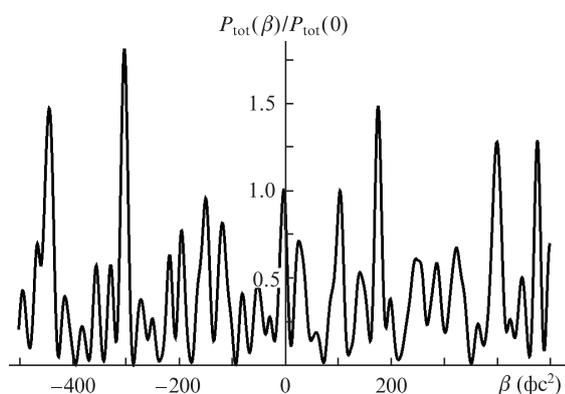


Рис.3. Зависимость интенсивности преддиссоциации от спектрального чирпа связывающего импульса.

Данные параметры соответствуют обычным параметрам фемтосекундных лазеров, используемых в экспериментах. Нами была изучена зависимость интенсивности преддиссоциации от времени задержки и спектральных чирпов.

Из рис.2–4 видно, что имеет место осциллирующая зависимость интенсивности преддиссоциации от спектральных чирпов и времени задержки между импульсами. Такую зависимость от времени задержки объяснить достаточно легко. В формулу (30) время задержки входит только как аргумент косинуса. Таким образом, интенсивность преддиссоциации будет максимальной, когда в точке поворота все составляющие колебательного пакета окажутся в одинаковой фазе. Именно с этим и связаны наблюдаемые пики.

Осциллирующая зависимость интенсивности преддиссоциации от спектрального чирпа имеет схожую природу. В случае импульса накачки, как видно из формулы (31), спектральный чирп управляет относительными населенностями колебательных состояний волнового пакета.

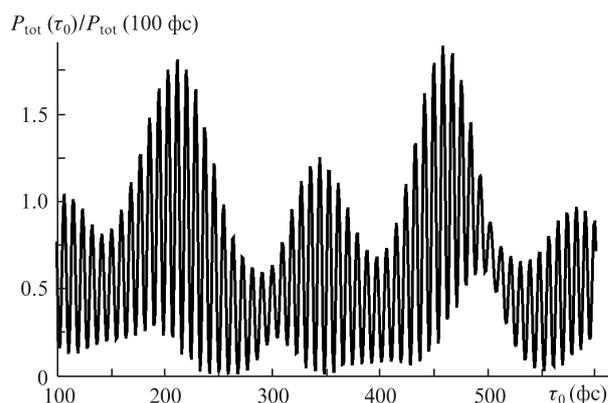


Рис.4. Зависимость интенсивности преддиссоциации от времени задержки между импульсами.

та. Поскольку каждому состоянию отвечает своя частота, то изменение населенности вызывает изменение общего вида колебаний волнового пакета. Несмотря на то что на точную частоту колебания пакета населенности отдельных состояний не влияют, сама по себе точная частота, равная наименьшему кратному всех частот, не имеет практического смысла. Если населенность уровней в пакете существенно неравномерная, то частота колебаний пакета будет определяться наиболее населенными уровнями.

Зависимость интенсивности преддиссоциации от спектрального чирпа связывающего импульса объясняется схожим образом. Спектральный чирп входит как аргумент косинуса в формулу (30) и таким образом управляет относительным вкладом отдельных колебательных состояний.

Таким образом, оказывается возможным управлять преддиссоциацией как путем изменения времени задержки между импульсом накачки и связывающим импульсом при их фиксированных фазовых характеристиках, так и варьированием фазовых характеристик связывающего импульса. Для экспериментального наблюдения такого управления можно использовать масс-спектрометр, регистрирующий выход атомарного иода.

1. Zewail A.H. *Pure Appl. Chem.*, **72** (12) 2219 (2000).
2. Саркисов О.М. *Изв. РАН. Сер. химич.*, №4, 722 (2008).
3. Lozovoy V., Sarkisov O.M., Vetchinkin A.S., Umanskiy S.Ya. *Chem. Phys.*, **243** (1-2), 97 (1999).
4. Ben-Nun M., Levine R.D., Fleming G.R. *J. Chem. Phys.*, **105** (8), 3035 (1996).
5. Pazyuk E.A., Stolyarov A.V., Pupyshev V.I., Stepanov N.F., Umanskiy S.Ya., Buchachenko A.A. *Mol. Phys.*, **99** (2), 91 (2001).
6. Уманский С.Я. *Теория элементарных химических реакций* (М.: изд-во Интеллект, 2009).
7. Brown J., Carrington A. *Rotational Spectroscopy of Diatomic Molecules* (Cambridge: Cambridge University Press, 2003).
8. Sullivan B.J., Dows D.A. *Chem. Phys.*, **46** (1-2), 231 (1980).
9. Tellinghuisen J. *J. Chem. Phys.*, **76** (10), 4736 (1982).
10. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. *Теоретическая физика. Т.3. Квантовая механика* (М.: Наука, 1989).