

02:03:07;12

Ударное возбуждение сжатых колебательных пакетов в молекулах

© А.В. Белоусов, В.А. Коварский, О.Б. Препелица

Институт прикладной физики АН Молдовы, Кишинев

Поступило в Редакцию 16 октября 1997 г.

Рассматриваются колебательные пакеты, создаваемые в молекулах при столкновении с быстрыми протонами. Обсуждаются особенности рамановского спектра рассеяния света молекулой со сжатыми колебательными состояниями. Предлагается использовать сжатые колебательные состояния в основном электронном состоянии молекулы для разделения изотопов.

Исследование сжатых состояний осцилляторов в случае электромагнитного поля ("сжатый" свет) и в случае сжатых колебаний ("сжатые" фононы) активно проводится в последнее время [1,2]. Особенностью возбуждения сжатых колебательных состояний является возможность резкого, экспоненциального увеличения скоростей химических реакций (лазерная фемтохимия) [3,4]. Как правило, в большинстве работ рассматривается приготовление сжатых колебательных состояний в возбужденных электронных состояниях, при возбуждении, например, молекулярной системы сверхкороткими лазерными импульсами. С другой стороны, создание сжатых колебательных волновых пакетов в основном электронном состоянии позволило бы исследовать новый класс процессов, учитывающих суперпуассоновский характер распределения колебательных чисел заполнения. Наиболее простым примером могло бы служить рамановское рассеяние света молекулой в основном электронном состоянии. В настоящей работе предлагается новый способ приготовления сжатых колебательных состояний в основном электронном состоянии молекулы, основанный на возбуждении молекулярных колебаний при столкновении молекул с быстрыми протонами. Время удара τ_0 в таких столкновениях оценивается по формуле $\tau_0 = R_0/v$, где R_0 — характерное расстояние, на котором происходит удар, порядка 1А [5]; v — скорость протона: для $v \sim 10^7$ cm/s $\tau_0 \sim 1$ fs. Для колебаний с энергией $\hbar\omega \sim 0.1$ eV это означает возможность

возбуждения волнового пакета из десяти колебательных состояний, т. е. $\omega\tau_0 \ll 1$. Рассматриваемый случай неупругих столкновений противопоставлен случаю медленных адиабатических столкновений, при которых $\omega\tau_0 \gg 1$, и хорошо описывается известной теорией Ландау–Теллера [6]. Естественно рассматривать колебательные состояния молекулы, которые хорошо описываются гармонической моделью и имеют достаточно длинное время жизни колебательных состояний. Такими молекулами могут быть многие молекулы, исследованные при лазерном способе разделения изотопов, когда $\tau_V \sim 10^{-9}$ s, $\hbar\omega \sim 0.1$ eV (см., например, [7]). Для иллюстрации основных закономерностей процесса возбуждения сжатых колебательных пакетов используем простую одномерную модель потенциала взаимодействия тяжелой классической частицы с молекулой, предложенную в [8,9]:

$$W(x, t) = -F(t) \left(1 + \lambda \frac{x}{R_0} + \frac{1}{2} \lambda^2 x^2 \right). \quad (1)$$

Здесь

$$F(t) = \frac{\mu v^2}{2} ch^{-2} \frac{vt}{2R_0}; \quad \lambda = \frac{m_a}{m_a + m_b}, \quad (2)$$

x — отклонение колебательной координаты от положения равновесия; μ — приведенная масса осциллятора налетающей частицы; m_a , m_b — массы атомов в двухатомной молекуле.

Временное уравнение Шредингера для осциллятора с учетом $W(x, t)$ может быть представлено в виде

$$\psi(x, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} dx_1 \int_{-\infty}^t dt_1 G_0(xt|x_1t_1) W(x_1, t_1) \psi(x_1, t_1). \quad (3)$$

Здесь $G_0(xt|x_1t_1)$ — функция Грина осциллятора. Учтем, что временной ход потенциала взаимодействия $W(x, t)$ в активной области $t \sim \tau_0$ с достаточной степенью точности может быть аппроксимирован гауссовским импульсом

$$F(t) = \frac{\mu v^2}{2} \exp[-t^2/4\tau_0^2]. \quad (4)$$

Воспользуемся условием неадиабатичности столкновения, т. е. приближением малых времен t_1 . Заменим $\psi(x_1, t_1)$ в правой части уравнения

(2) на $\psi(x_1, 0)$. Волновая функция $\psi(x_1, 0)$ есть собственная функция гамильтониана:

$$H = H_{osc} + W(x_1, 0). \quad (5)$$

В начальный момент осциллятор предполагается не возбужденным ($\hbar\omega \gg kt$), так что

$$\psi(x_1, 0) = \frac{1}{\pi^{1/4}} \frac{1}{\sqrt{\delta^2}} \cdot \exp \left[-\frac{(x - \xi)^2}{2\delta^2} \right],$$

$$\xi = \frac{v^2 \lambda}{2d\omega^2}; \quad \delta^2 = \frac{\hbar}{\mu\Omega}; \quad \Omega^2 = \omega^2 + \frac{\mu v^2 \lambda^2}{2R_0^2 m_{ab}}. \quad (6)$$

Расчет интегралов, входящих в (6), может быть выполнен непосредственно, используя явный вид функции Грина осциллятора и выражение для импульса (3). Для упрощения вычисления заменим узкую гауссовскую форму импульса ($\tau_0 \rightarrow 0$) на дельта-функцию от t , что значительно упрощает расчеты. Приведем результат интегрирования в формуле (6) с учетом точного выражения для функции Грина осциллятора и выражения для $\psi(x, 0)$ (5). Получим

$$|\psi(x, t)|^2 = N \exp \left[-(x - x_0(t))^2 / \sigma^2(t) \right]. \quad (7)$$

Здесь введены обозначения:

$$x_0(t) = \xi \cos \omega t; \quad \sigma^2(t) = \delta^2 (\cos^2 \omega t + \eta \sin^2 \omega t),$$

$$\eta = \Omega / \omega = \left[1 + \mu v^2 \lambda^2 / 2R_0^2 m_{ab} \omega^2 \right]^{1/2}, \quad (8)$$

N — нормировочная константа. Полученная плотность вероятности для сжатого состояния характеризуется параметром сжатия η , который в частном случае пренебрежения квадратичной поправкой λ^2 в разложении потенциала (1) дает $\eta = 1$ и (7) описывает когерентный пакет. Соответственно, при $\eta > 1$ выражение (7) описывает сжатый волновой пакет с суперпуассоновским распределением и дисперсией $\sigma^2(t)$ большей, чем дисперсия когерентного состояния δ^2 . Заметим, что выражение (7) может быть получено при точном решении задачи с потенциалом (1), если использовать этот потенциал как потенциал

Пёшля–Теллера в задаче Шредингера для движения классического осциллятора в таком потенциале [10]. При таком подходе удобно использовать базис вторичного квантования, при котором сжатое состояние представляется в виде двух последовательных преобразований сдвига и поворота, действующих на вакуумное состояние. Решение задачи с потенциалом Пёшля–Теллера использует известный прием, связывающий константы решения этого уравнения с коэффициентом надбарьерного отражения, предложенного Л.П. Питаевским [10]. Решение по этой схеме в точности совпадает с полученным решением (7) при достаточно резких функциях $F(t)$. Нетрудно убедиться, что только такое условие на функцию $F(t)$ приводит к классу суперпуассоновских решений вида (7). Мы ограничились простейшим расчетом волнового пакета для резкого потенциала $F(t)$. Экспериментальное обнаружение сжатого колебательного пакета проявляется прежде всего в том, что числа заполнения осциллятора распределены по суперпуассоновскому закону. При анализе рамановского спектра рассеяния оптического излучения молекулой отношение интенсивностей "синего" I_a (антистоксовского) и "красного" I_s (стоксовского) сателлитов рассеянного света определяется условием $\varkappa = \frac{I_a}{I_s} \cong \frac{\bar{n}}{\bar{n}+1}$, $\bar{n} = [\exp \frac{\hbar\omega}{kT} - 1]^{-1}$. Т.е. имеет место асимметрия. Антистоксовская компонента в отсутствие сжатых состояний, как правило, ниже стоксовской компоненты. В случае когерентных и сжатых состояний интенсивности I_a и I_s выравниваются, так что $\varkappa \sim 1$. Более тонкий анализ измерения параметра \varkappa при различных скоростях падающего на молекулу протонного пучка, возбуждающего сжатые состояния, позволит установить экспериментально параметр сжатия. Поскольку средние числа заполнения изменяются со временем (из-за зависимости дисперсии сжатого колебания от времени) отношение $\varkappa = I_a/I_s$ также изменяется во времени. При этом в отличие от методики двух последовательных (коротких оптических) импульсов: приготавливающего оптического импульса и считывающего оптического импульса, параметр сжатия может определяться по более простой, изложенной выше, методике и, что особенно важно, для колебаний в основном электронном состоянии. Именно это обстоятельство может быть использовано в проблеме лазерного разделения изотопов, поскольку амплитуды сжатых колебательных состояний достаточно велики и значительно отличаются друг от друга для молекулярных изотопов.

Список литературы

- [1] Быков В.П. // УФН. 1991. Т. 161. № 10. С. 145–174.
- [2] Виноградов А.В., Янски Й. // ЖЭТФ. 1991. Т. 100. В. 2 (8). С. 386–399.
- [3] Коварский В.А. // ЖЭТФ. 1996. Т. 110. В. 4 (10). С. 1215–1221.
- [4] Коварский В.А. // Письма в ЖТФ. 1994. Т. 20. С. 59–63.
- [5] Радциг А.А., Смирнов Б.Н. Справочник по атомной и молекулярной физике. М.: Атомиздат, 1980. 240 с.
- [6] Landau L., Teller E. // Phys. Z. Sow. Bd 10. P. 34–42.
- [7] Летохов В.С. Нелинейные селективные фотопроцессы в атомах и молекулах. М.: Наука, 1983. 408 с.
- [8] Ступоченко К.В., Лосев С.А., Осипов А.И. Релаксационные процессы в ударных волнах. М., 1965. 482 с.
- [9] Гордиец Б.Ф., Осипов А.И., Шелетин Л.А. Кинетические процессы в газах и молекулярные лазеры. М., 1980. 510 с.
- [10] Базь А.И., Зельдович Я.Б., Переломов А.М. Рассеяние, реакции и распады в нерелятивистской квантовой механике. М.: Наука, 1971. 544 с.