

ОРИЕНТАЦИЯ И ФОКУСИРОВКА МОЛЕКУЛ ПОЛЕМ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

В. П. КРАЙНОВ

Московский физико-технический институт, Долгопрудный Московской обл.

REORIENTATION AND OPTICAL DEFLECTION OF MOLECULES IN A STRONG LASER FIELD

V. P. KRAINOV

Mechanisms of spatial reorientation and optical deflection of neutral molecules and molecular ions by a field of a strong laser radiation are considered. The process of polarization of molecules induced by an external field is discussed.

Рассматриваются механизмы ориентации в пространстве и фокусировки нейтральных молекул и молекулярных ионов полем лазерного излучения. Обсуждается процесс возникновения поляризации молекул, индуцированный внешним полем.

www.issep.rssi.ru

1. ВВЕДЕНИЕ

Молекулы представляют собой нейтральные образования, однако они могут взаимодействовать с внешним электрическим или электромагнитным полем как целое, то есть без диссоциации на заряженные ионы. Причиной взаимодействия является наличие у нейтральных молекул собственного дипольного электрического момента или возникновение индуцированного дипольного момента под действием поля. Напомним, что дипольный момент определяется как сумма произведений зарядов системы на радиус-векторы этих зарядов. Для одних молекул, как, например, HCl, такой дипольный момент существует и при отсутствии какого-либо внешнего поля: валентный электрон переходит от протона к атому хлора, заполняя валентную оболочку последнего и превращая его в отрицательный ион хлора (это так называемые полярные молекулы). Для других молекул, как, например, H₂ или Cl₂, при отсутствии поля дипольный момент равен нулю. Он образуется только в присутствии внешнего электрического поля из-за перераспределения заряда. Отрицательно заряженные электроны стремятся занять область, противоположную направлению вектора напряженности внешнего электрического поля. В этом случае дипольный момент пропорционален напряженности поля, а коэффициент пропорциональности называют поляризуемостью молекулы α .

При отсутствии поля молекулы газа или жидкости хаотично ориентированы в пространстве. При включении поля лазерного излучения они частично ориентируются вдоль направления внешнего электрического поля. Ось молекулы совершает колебания относительно направления вектора напряженности поля. Такой процесс и называется выстраиванием или ориентацией молекул.

Ионы типа H₂⁺ (или в более общем случае с нечетным зарядом) подобны нейтральным полярным молекулам типа HCl. Хотя при отсутствии поля ион H₂⁺ не имеет дипольного момента, но небольшого электрического

поля вполне достаточно, чтобы электрон легко переместился к одному из протонов и образовался постоянный дипольный момент молекулярного иона водорода (он порядка eR , где R – межъядерное расстояние), не зависящий от поля.

Взаимодействие диполя с сильным полем лазерного излучения приводит к вращению или колебанию молекулярной оси. В случае постоянного дипольного момента молекулы и постоянного электрического поля указанный эффект используется для ориентации молекул вдоль направления этого поля.

2. ЭФФЕКТ КЕРРА

Тенденция молекул выстраиваться в присутствии переменного лазерного поля хорошо известна в нелинейной оптике [1]. Выстраивание полярных молекул ответственно за так называемый ориентационный эффект Керра, который интенсивно исследовался в связи с возможностью ориентации молекул в жидкостях. Его суть состоит в следующем: исходная оптически изотропная среда под действием постоянного электрического поля становится анизотропной и двояколучепреломляющей. Под действием поля изменяется исходный показатель преломления среды. Показатели преломления для линейно поляризованного света, распространяющегося параллельно и перпендикулярно направлению вектора напряженности электрического поля, становятся различными. Ориентационный механизм установления оптической анизотропии определяет оптические свойства среды.

Микроскопическая природа эффекта Керра состоит в том, что полярная молекула взаимодействует с внешним электрическим полем и ориентируется под действием этого поля так, что энергия молекулы в поле минимальна. Это имеет место при ориентации дипольного момента по полю. Тепловое движение препятствует ориентации молекул. По этой причине оптические свойства среды зависят как от напряженности поля F , так и от температуры среды T .

Степень ориентации молекул в электрическом поле зависит от отношения $\delta E/kT$, $\delta E(F)$ – штарковский сдвиг энергии рассматриваемого электронного состояния молекулы в электрическом поле, определяющий полевую ориентацию (см. о штарковском сдвиге в [2]). Ориентация исчезает, когда это отношение становится меньше единицы. Напротив, тепловым движением можно пренебречь, когда это отношение много больше единицы. Например, в соответствии с этим отношением для молекулы хлора тепловым движением (при комнатной температуре) можно пренебречь при интенсивности лазерного излучения выше $5 \cdot 10^{12}$ Вт/см². В таких условиях задача взаимодействия лазерного излучения с

молекулами упрощается и вместо трехмерной становится плоской. Действительно, прецессия молекулярной оси вокруг направления вектора напряженности электрического поля, вызванная тепловым движением, пренебрежимо мала: молекулярная ось колеблется только в плоскости, проходящей через начальное направление этой оси и направление вектора напряженности.

Действие внешнего переменного электрического поля светового диапазона частот на нейтральную молекулу аналогично действию постоянного электрического поля, так как время ориентации молекулы гораздо больше периода поля из-за большой массы молекулы. Действующей величиной в данном случае является средний квадрат напряженности поля за период. Исключение составляет случай постоянного дипольного момента молекулы, так как тогда полевое возмущение линейно по напряженности переменного поля и формальное усреднение по периоду обращает возмущение в нуль.

Для неполярных молекул в световом поле имеет место оптический эффект Керра. Он состоит в том, что атомы и молекулы, исходно не имеющие постоянного дипольного момента, приобретают его под действием поля или, как говорят, поляризуются. Причина поляризации заключается в электронах, которые в поле стремятся сдвинуться в направлении, противоположном направлению напряженности электрического поля, в то время как тяжелые положительно заряженные ядра практически не смещаются. В случае молекул анизотропный характер индуцированной поляризации обусловлен исходной анизотропией структуры молекулы. Так как исходно молекулы в среде (в газе или жидкости) не имеют фиксированной ориентации, то в результате электронной поляризации неполярная среда становится схожей со средой из полярных молекул. При образовании макроскопической анизотропии среды возникшая поляризация молекул направлена по вектору напряженности электрического поля.

3. ВРЕМЯ УСТАНОВЛЕНИЯ ПОЛЯРИЗАЦИИ

Оценим, за какое время возникает индуцированная электронная поляризуемость $\alpha(\omega)$, связанная со смещением электронов в поле лазерного излучения частоты ω . Эта оценка возникает из принципа неопределенности «энергия–время» [3]. Время возникновения поляризуемости

$$\delta t \approx \frac{\hbar}{\delta E} \approx \frac{4\hbar}{\alpha(\omega)F^2},$$

где $\delta E = -\alpha(\omega)F^2/4$ – квадратичный штарковский сдвиг рассматриваемого состояния, возникающий при включении поля лазерного излучения [2, 4], F – амплитуда напряженности электрического поля лазерного

излучения, величина \hbar — постоянная Планка. Для молекулы водорода в поле с интенсивностью порядка 10^{14} Вт/см² это время оказывается равным 10^{-14} с.

Это время велико по сравнению с периодом светового поля (порядка 10^{-15} с), но имеет тот же порядок величины, что и типичное время ориентации молекул. Последнее оценивается как время, за которое ось молекулы повернется от некоторого произвольного исходного направления в пространстве до направления вектора электрического поля лазерного излучения. Соответствующая оценка для неполярных молекул может быть сделана на основании простой формулы (I — момент инерции молекулы) $T_{\text{ориент}} \approx \sqrt{I/\delta E}$. Типичное время ориентации молекулы водорода в поле с интенсивностью порядка 10^{14} Вт/см² в соответствии с этой оценкой составляет около 10^{-14} с. Для тяжелых молекул оно увеличивается до 10^{-13} с.

Таким образом, оптический эффект Керра является безынерционным эффектом даже для пикосекундных лазерных импульсов (с длительностью порядка 10^{-12} с).

Итак, практически в любых молекулярных средах возникает оптический эффект Керра, приводящий к зависимости показателя преломления от напряженности поля лазерного излучения и анизотропии этого показателя преломления относительно направления поляризации излучения. Задача усложняется в случае фемтосекундных лазерных импульсов, так как тогда время установления поляризуемости системы может быть больше длительности импульса.

4. КЛАССИЧЕСКАЯ И КВАНТОВАЯ ОРИЕНТАЦИЯ

Для описания процесса ориентации молекул в различных случаях надо использовать либо классическую, либо квантовую механику. Это зависит от характерных вращательных квантовых чисел N в рассматриваемой задаче. Если они велики, то задача является классической (аналогично тому, как является классической задача о высоковозбужденных атомных уровнях). Если значения N порядка единицы, то следует использовать квантовую механику.

При отсутствии поля лазерного излучения молекулы вращаются из-за теплового движения. Характерные вращательные квантовые числа также могут быть как малыми, так и большими. Классическая энергия вращения одной двухатомной молекулы равна kT . К тому же она может быть выражена через классическую энергию вращения $L^2/(2I)$ (L — момент вращения, I — момент инерции молекулы). При квантовании момента вращения получаем $L^2 = N(N+1)\hbar^2$. Таким образом, при отсутствии поля лазерного излучения характерные

вращательные квантовые числа определяются из соотношения

$$kT = \frac{N(N+1)\hbar^2}{2I}.$$

Из этой оценки можно установить, что при комнатной температуре для тяжелых молекул тепловое хаотическое вращение является классическим, а для самых легких (например, молекула водорода, дейтерия или их молекулярные ионы) — квантовым.

Однако внешнее поле лазерного излучения может и для легких молекул создавать классическое индуцированное вращение, если полем возбуждаются состояния с большими квантовыми числами, получаемыми из оценки

$$\delta E = \frac{N(N+1)\hbar^2}{2I}.$$

Отметим, что молекулярная ориентация может происходить, если молекулы среды способны легко поворачиваться. В твердых телах это условие обычно не выполняется, поэтому указанные выше механизмы не дают вклада в изменение показателя преломления.

5. ФОКУСИРОВКА МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПУЧКОВ

Наличие поляризуемости у молекул приводит еще к одному важному эффекту — возможности фокусировать пучки молекул в поле неоднородного распределения интенсивности лазерного излучения. Указанная неоднородность всегда имеет место в фокусе лазерного луча в поперечном направлении.

Как уже говорилось выше, в поле лазерного излучения возникает штарковский сдвиг электронных состояний молекулы. Штарковский сдвиг энергии основного состояния молекулы составляет (см. раздел 3) $\delta E(r) = -\alpha(\omega)F^2(r)/4$. Штарковский сдвиг как функция поперечного расстояния r показан на рис. 1. Он выступает как эффективная потенциальная энергия для молекулы. На малых расстояниях по сравнению с радиусом фокусировки излучения она представляет собой потенциальную энергию гармонического осциллятора. Сила, действующая на молекулу в таком потенциале, направлена к оси лазерного пучка. Таким образом, происходит фокусировка пучка молекул, которые вначале находились на различных расстояниях от этой оси.

В экспериментах наблюдалась фокусировка пучка молекул CS_2 , направленного вдоль оси лазерного пучка. Фокальная плоскость находилась вдали от плоскости фокуса лазерного излучения, а фокальная длина составила около 500 мкм. Подобные эксперименты открывают возможность для создания молекулярных линз.

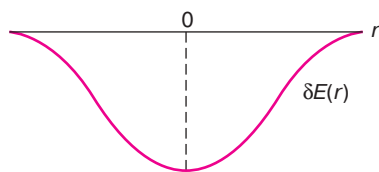


Рис. 1. Эффективная потенциальная энергия для фокусировки нейтральных молекул в неоднородном поле лазерного излучения

Так как лазерный импульс имеет конечную длительность, то указанная сила также действует лишь в течение действия импульса. Следовательно, имеет место изменение скорости молекулы (оптическое отклонение), то есть ее ускорение или торможение во время лазерного импульса. Таким образом, появилась возможность воздействовать лазерным излучением на движение нейтральных молекул. В принципе эта возможность может быть использована для создания ускорителя нейтральных молекул. Например, стандартные современные лазеры могут ускорить пучки нейтральных молекул водорода до кинетической энергии в 4 эВ. Эта энергия значительно превышает тепловую энергию молекулы (при комнатной температуре последняя порядка 0,025 эВ).

6. ОРИЕНТАЦИЯ ПРОДУКТОВ ДИССОЦИАЦИИ МОЛЕКУЛ

При воздействии поля лазерного излучения на нейтральные двухатомные молекулы (например, HCl) могут иметь место два конкурирующих процесса: 1) ионизация (вылет электрона) с образованием заряженного молекулярного иона (в данном примере HCl^+) и 2) диссоциация нейтральной молекулы на два нейтральных атома (в данном примере H и Cl) либо два иона (в данном примере протон и ион Cl^-).

Здесь мы рассмотрим роль ориентационных сил в процессах одновременной диссоциации и ионизации двухатомных молекул. Недавние эксперименты, использующие линейно поляризованный свет, показали, что продукты диссоциации детектируются в основном вдоль направления поляризации лазерного излучения.

Анизотропия в распределении продуктов диссоциации может быть объяснена одним из двух способов: 1) молекулы, оси которых перпендикулярны поляризации излучения, не ионизируются вследствие сильной угловой зависимости вероятности ионизации, 2) в процессе диссоциации имеет место ориентация молекулярной оси вдоль вектора поляризации излучения.

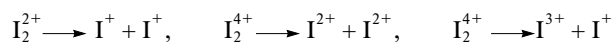
Угловые распределения определяются поляризуемостью. Она значительно больше в молекулах, чем в атомах, потому что в молекуле электрон может под дей-

ствием поля перемещаться от одного ядра к другому. Поляризуемость еще и возрастает с ростом межъядерного расстояния R в процессе диссоциации, если образуются заряженные ионы. Такая сильно поляризованная система обладает большим моментом вращения во внешнем электрическом поле (если она уже не выстроена вдоль этого поля). Хотя, как уже отмечалось выше, молекула не успевает повернуться за время ультракороткого лазерного импульса, но она приобретает большой момент количества движения. Это приводит к существенному отклонению траекторий продуктов диссоциации и наблюдаемым угловым распределениям продуктов диссоциации легких молекул, обусловленным процессом ориентации этих молекул.

Иная ситуация имеет место в случае тяжелых молекул. Типичный эксперимент заключается в воздействии линейно поляризованного лазерного излучения с интенсивностью порядка 10^{15} Вт/см² на молекулу иода. При такой большой интенсивности имеет место, например, вылет трех электронов за время порядка атомных времен — 0,1 фс. Механизм вылета в столь сильном поле соответствует классическому развалу, когда сила, действующая со стороны лазерного поля, превышает силу, удерживающую электроны в молекуле (см. о процессах ионизации также [5]).

Образованный молекулярный ион, как уже отмечалось выше, диссоциирует на два атомных иона $\text{I}_2^+ \rightarrow \text{I}^{2+} + \text{I}^+$. Кулоновское отталкивание между одноименно заряженными ионами приводит к очень быстрой диссоциации, в которой уже не требуется участия внешнего лазерного поля. Этот процесс называют кулоновским взрывом.

В экспериментах найдено, что большинство молекулярных ионов вылетают вдоль оси поляризации линейно поляризованного лазерного излучения. Аналогичные угловые распределения имеют место для диссоциации других молекулярных ионов, образующихся при ионизации молекулярного иода:



Полученные угловые распределения объясняются тем, что вероятность многократной ионизации зависит от угла между осью молекулы и осью поляризации лазерного излучения. Наиболее велика она при совпадении направления этих осей.

Следует отметить, что указанный эффект выстраивания ослабляется тем фактом, что поляризуемость молекул и молекулярных ионов анизотропна. Иными словами, помимо индуцированного дипольного момента вдоль оси молекулы имеется (хотя и меньший) индуцированный дипольный момент в поперечном

направлении. Фактически продольная и поперечная поляризуемости различаются в полтора-два раза.

7. ДИССОЦИАТИВНАЯ ИОНИЗАЦИЯ МОЛЕКУЛ

Следующий вопрос, на который надо дать ответ, таков: на каком этапе диссоциации происходит вылет нескольких электронов из исходной нейтральной молекулы? Если бы это происходило в начальный момент времени, когда межъядерное расстояние является равновесным (при этом сила отталкивания между ядрами молекулы компенсируется силой притяжения, обязанной электронам), то при кулоновском взрыве продукты диссоциации имели бы очень большую кинетическую энергию, равную потенциальной энергии их кулоновского отталкивания при равновесном межъядерном расстоянии. Однако экспериментальные данные показывают, что кинетическая энергия продуктов диссоциации в несколько раз меньше, чем определяется такой моделью. Поэтому механизм диссоциации и ионизации молекул протекает довольно сложным образом.

Поясним его на примере простейшей молекулы водорода H_2 . Лазерное поле не может увеличивать межъядерное расстояние в двухатомной нейтральной молекуле, состоящей из одинаковых атомов, ввиду равноправности обоих направлений вдоль оси молекулы, вдоль которых могло бы увеличиваться это расстояние. Поэтому внешнее поле сначала вырывает один электрон из нейтральной молекулы H_2 : $H_2 \rightarrow H_2^+ + e^-$. После ионизации образуется молекулярный ион водорода H_2^+ . Второй электрон может при малых межъядерных расстояниях свободно перемещаться от одного ядра (протона) к другому под действием электрического поля лазерного излучения. Так как поле осциллирует, то и электрон легко осциллирует между протонами с периодом, равным периоду излучения. Потенциальный барьер между ядрами находится ниже уровня энергии этого электрона и слабо препятствует таким осцилляциям (рис. 2). В тот момент, когда электрон находится вблизи одного из протонов, он образует нейтральную систему вместе с этим протоном, похожую на атом водорода. Лазерное поле не действует на такую нейтральную систему, но зато оно воздействует на оставшийся без экранировки второй протон, и начинается увеличение межъядерного расстояния. Через полпериода излучения электрон оказывается у другого протона, но поле, действующее на оставшийся теперь без экранировки протон, поменяло знак. Поэтому оно «толкает» протон снова в направлении, противоположном направлению к нейтральному атому (рис. 3). И так, каждый раз возникает отталкивание между заряженной и нейтральной системами.

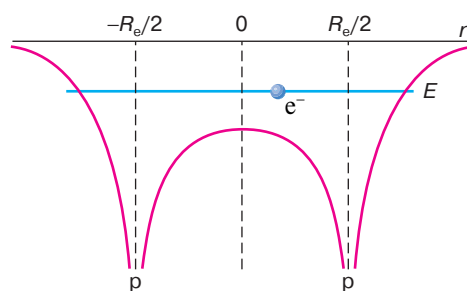


Рис. 2. Потенциальный барьер для электрона в ионе H_2^+ при равновесном межъядерном расстоянии R_e . r – координата электрона. E – полная энергия электрона

Увеличение межъядерного расстояния происходит до некоторого критического значения R_c , при котором электрону становится затруднительно переходить от одного протона к другому: начинает мешать эффективный потенциальный барьер между протонами. В этот момент и происходит ионизация второго электрона, так как дальнейшее увеличение межъядерного расстояния становится затруднительным. На рис. 4 показана эффективная потенциальная энергия при межъядерном расстоянии R , превышающем критическое значение R_c .

Оставшиеся протоны кулоновским образом отталкиваются друг от друга, причем их суммарная кинетическая энергия на бесконечности равна e^2/R_c . Это подтверждается имеющимися экспериментальными данными.

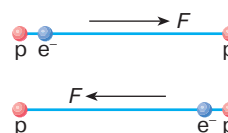


Рис. 3. Отталкивание между ядрами иона H_2^+ при воздействии переменного поля лазерного излучения

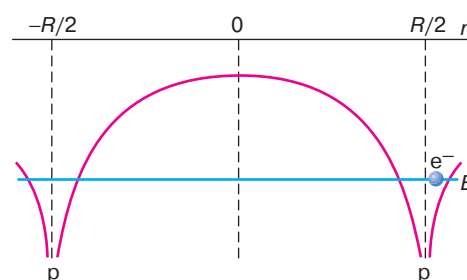


Рис. 4. Потенциальный барьер для электрона в ионе H_2^+ при большом межъядерном расстоянии R в процессе диссоциации. E – полная энергия электрона, r – координата электрона

Реально критическое значение межъядерного расстояния в три-четыре раза превышает равновесное расстояние. Например, для молекулярного иона H_2^+ равновесное межъядерное расстояние составляет $R_e = 10^{-8}$ см, а критическое расстояние $R_c = 3,5 \cdot 10^{-8}$ см.

8. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Главный вывод статьи состоит в том, что нейтральные молекулы могут эффективно взаимодействовать с интенсивным лазерным излучением. Такое взаимодействие обусловлено наличием поляризуемости молекулы. Ось молекулы колеблется относительно направления вектора поляризации лазерного излучения. Амплитуда колебаний уменьшается в процессе диссоциации.

В случае легких молекул типа H_2 механизм выстраивания совершенно иной, чем для тяжелых молекул типа I_2 , о которых шла речь выше. В случае H_2^+ эффективное отталкивание между протоном и нейтральным атомом водорода, очевидно, имеет место, когда ось молекулярного иона выстроена вдоль оси электрического вектора лазерного излучения. Это и объясняет угловое распределение протонов с максимумом вдоль оси поляризации лазерного излучения для легких молекул, наблюдаемое экспериментально.

В целом можно сделать вывод, что выстраивание молекул в поле лазерного излучения оказывается более сильным для более высоких интенсивностей лазерного излучения и более легких молекул. В случае тяжелых молекул выстраивания нет, а при ионизации отбираются только те молекулы, оси которых направлены вдоль поляризации лазерного излучения.

В поле достаточно длинных и мощных лазерных импульсов теоретически предсказано новое явление — хаотическое движение молекулярной оси в монохроматическом электромагнитном поле. Это пример так называемого явления динамического хаоса (см. подробнее о механизме динамического хаоса в классических системах в [6]).

ЛИТЕРАТУРА

1. Делоне Н.Б., Крайнов В.П. Основы нелинейной оптики атомарных газов. М.: Наука, 1986.
2. Делоне Н.Б. Возмущение атомного спектра в переменном электромагнитном поле // Соросовский Образовательный Журнал. 1998. № 5. С. 90–95.
3. Крайнов В.П. Соотношения неопределенности для энергии и времени // Там же. С. 77–82.
4. Зон Б.А. Взаимодействие лазерного излучения с атомами // Там же. № 1. С. 84–88.
5. Делоне Н.Б. Многофотонные процессы // Там же. 1996. № 3. С. 75–81.
6. Анищенко В.С. Детерминированный хаос // Там же. № 6. С. 70–76.

Рецензенты статьи Н.Б. Делоне, Н.Ф. Степанов

* * *

Владимир Павлович Крайнов, доктор физико-математических наук, профессор МФТИ. Область научных интересов – теория взаимодействия сильных электромагнитных полей с атомами и молекулами. Автор более 200 статей, а также шести монографий и учебников, изданных в США и Германии.