

УДК 541.141.7

М.Н. Хаердинов, А.Н. Грум-Гржимайло, С.И. Страхова

НИИ ядерной физики имени Д.В.Скобельцына, МГУ имени М.В. Ломоносова

119991, Россия, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 2

e-mail: Khaerdinovmn@gmail.com

## АНАЛИЗ ВОЗБУЖДЕННЫХ ВОДОРОДНЫХ ФРАГМЕНТОВ ПРИ ФОТОДИССОЦИИ МОЛЕКУЛ В ПРИЛОЖЕНИИ К ЭКСПЕРИМЕНТАМ ТИПА НАКАЧКА-ЗОНДИРОВАНИЕ

В этой работе предлагается новый метод для изучения динамики молекулярной фотодиссоциации с фемтосекундным разрешением. А именно мы предлагаем анализировать состояние возбужденного водородного фрагмента в экспериментах типа накачка излучением ВУФ диапазона и зондирование излучением оптического лазера с детектированием углового распределения фотоэлектронов. "Анализатором" состояния водородного атома служит ионизирующий импульс оптического лазера с изменяемой поляризацией и временем задержки.

**Ключевые слова:** фотодиссоциация, фемтосекундное разрешение, водородный фрагмент, фотоэлектроны, ионизирующий импульс.

### Введение

Сведения о механизмах фотодиссоциации молекул имеют огромное фундаментальное и прикладное значение, в частности, для астрофизики, физики атмосферы, физики лазеров и др. Процесс фотодиссоциации – сердце фотохимии. Использование основанных на ускорительной технике источников электромагнитного излучения, таких как синхротроны третьего поколения и лазеры на свободных электронах (ЛСЭ), работающие в режиме самоусиления спонтанной эмиссии, дает уникальные возможности в исследовании динамики фотодиссоциации в широком диапазоне длин волн в области вакуумного ультрафиолета (ВУФ) и мягкого рентгена. Лазеры на свободных электронах позволяют проводить принципиально новые эксперименты, так как длительность их импульсов ( $\sim 10^{-15}$  сек) меньше характерного времени молекулярных процессов. Впервые появилась возможность непосредственно изучать развитие молекулярных фото процессов во времени в ВУФ и рентгеновском диапазонах.

Анализ состояния атомных фрагментов – давно используемый метод изучения

фотодиссоциации молекул. Наиболее детальная информация о состоянии фрагмента содержится в его матрице плотности.

В этой работе предлагается новый метод для изучения матрицы плотности атомного фрагмента при фотодиссоциации молекул под воздействием интенсивных фемтосекундных импульсов ВУФ-диапазона.

### Суть метода

Предлагается наблюдать угловое распределение фотоэлектронов при ионизации возбужденного состояния атомного фрагмента импульсом лазера оптического диапазона (зондирование, «probe») после диссоциации молекулы под действием фемтосекундного импульса ВУФ излучения (накачка, «pump»). Угловые распределения фотоэлектронов содержат информацию об элементах матрицы плотности состояния атомного фрагмента перед фотоионизацией. Большой потенциал метода связан с изменяемым направлением поляризации оптического лазера и возможностью измерения потока фотоэлектронов в полном телесном угле [1]. Предлагаемый метод в первую очередь

приспособлен для водородных фрагментов, поскольку квантово-механические амплитуды фотоионизации водородного атома точно известны, что позволяет в теоретическом анализе сконцентрироваться на самом процессе фотодиссоциации. Поэтому в дальнейшем будем рассматривать водородный фрагмент, т.е. нейтральный атом водорода. Изменяемая временная задержка между импульсами позволит проследить за эволюцией фрагмента. Зная матрицу плотности состояния водородного фрагмента в различные моменты времени, можно получить информацию как о самой диссоциации, так и о процессах, происходящих в данном фрагменте.

### Теоретическое описание

Из-за кулоновского вырождения атом водорода может обладать электрическим дипольным моментом, определяемым когерентной смесью состояний разной четности. Такое когерентное смешивание в водороде анализировалось ранее путем наблюдения поляризации флуоресценции из смешанных состояний в присутствии электрического поля [2, 3]. Этот метод применялся к экспериментам типа «пучок-фольга» и к протонно-атомным столкновениям и позволил получить полную информацию о матрице плотности возбужденного атома водорода. Последняя связана с параметрами электронного облака и электронного тока в водородных атомах, образующихся при столкновении. В нашем случае «анализатором» состояния водородного атома служит не флуоресценция, а ионизирующий импульс оптического лазера с изменяемой поляризацией и временем задержки. Важнейшей частью анализа становится извлечение информации о матрице плотности начального состояния водорода из данных по угловым распределениям фотоэлектронов при разной поляризации оптического лазера и разработка соответствующих рекомендаций по постановке эксперимента.

Во многих случаях в хорошем приближении весь процесс можно рассматривать как трехступенчатый:

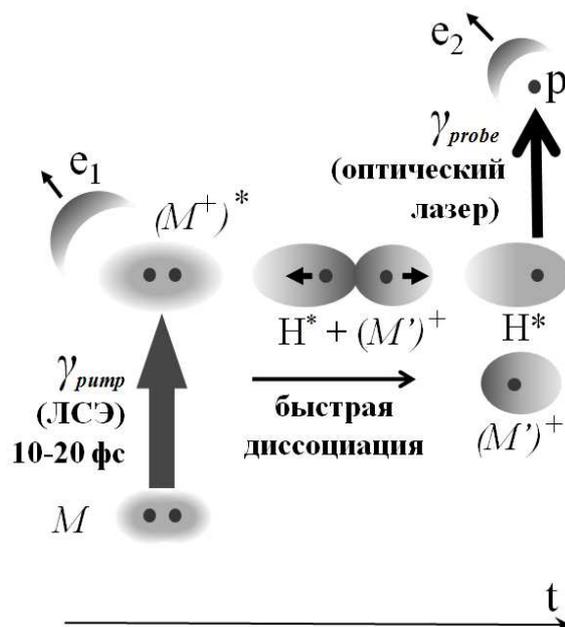


Рис. 1. Схематическое изображение процесса.  $M$  – начальная молекула,  $(M^+)^*$  – возбужденный молекулярный ион после первичной фотоионизации,  $M'^+$  – молекулярный остаток после диссоциации молекулярного иона  $(M^+)^*$  с вылетом водородного фрагмента,  $H^*$  – возбужденный атомарный водородный фрагмент,  $p$  – протон. Снизу условно обозначено направление времени.

1. "Накачка": ионизация водородо-содержащей молекулы  $M$  фемтосекундным импульсом ВУФ или рентгеновского диапазона с образованием высоко-возбужденного молекулярного иона  $M^+$ .

2. Быстрая диссоциация молекулярного иона  $M^+$  на ион  $(M')^+$  и возбужденный водородный фрагмент  $H^*$ .

3. "Зондирование": фотоионизация фрагмента  $H^*$  импульсом оптического лазера с регистрацией фотоэлектронов. Весь описанный процесс схематически изображен на рис. 1.

Временной интервал, на котором происходит фотодиссоциация, в нашем случае намного меньше, чем прецессия орбитального углового момента и спина электрона за счет спин-орбитального взаимодействия. Поэтому орбитальный момент и спин можно считать сохраняющимися по-отдельности, а состояния фрагмента  $H^*$  описывать в приближении LS-связи.

В случае фотодиссоциации с образованием  $H^*$  в состоянии с  $n=2$  матрица

плотности этого состояния имеет общий вид:

$$\rho_{2m_l, 2m'_l} = \begin{pmatrix} \rho_{2s0, 2s0} & 0 & \rho_{2s0, 2p0} & 0 \\ 0 & \rho_{2p+1, 2p+1} & 0 & 0 \\ \rho_{2s0, 2p0}^* & 0 & \rho_{2p0, 2p0} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \rho_{2p-1, 2p-1} \end{pmatrix}, \quad (1)$$

где диагональные элементы матрицы действительные, а единственный ненулевой недиагональный элемент комплексный. Он смешивает четное  $2s(m=0)$  и нечетное  $2p(m=0)$  состояния. В общем виде матрицы плотности учтено, что фрагмент  $H^*$  обладает осью симметрии (выбранной за ось квантования), совпадающей с направлением линейной поляризации ЛСЭ. Диагональные элементы матрицы плотности определяют заселенности соответствующих магнитных подуровней. Дипольный момент  $D$  и электронный ток  $J$  в состоянии  $H^*(n=2)$

определяются недиагональным элементом,  $Re(\rho_{2s0, 2p0})$  и  $Im(\rho_{2s0, 2p0})$ , соответственно. Например, Z-компонента дипольного момента равна  $\langle D_z \rangle = 6 Re(\rho_{2s0, 2p0})$ , X- и Y-компоненты равны нулю. Зная все элементы матрицы плотности (1), можно легко определить все физические характеристики состояния  $H^*(n=2)$ , поскольку волновые функции водорода точно известны. Так, электронная плотность в состоянии с главным квантовым числом  $n$  определяется формулой:

$$D(\vec{r}) = \sum_{lm, l'm'} Re[\rho_{nlm, nl'm'} \psi_{nl'm'}^*(\vec{r}) \psi_{nlm}(\vec{r})], \quad (2)$$

а плотность электронного тока формулой:

$$\vec{j}(\vec{r}) = \sum_{lm, l'm'} Im[\rho_{nlm, nl'm'} \psi_{nl'm'}^*(\vec{r}) \nabla \psi_{nlm}(\vec{r})], \quad (3)$$

где  $\psi_{nlm}(\vec{r})$  – известные волновые функции водорода.

Угловое распределение фотоэлектронов из поляризованного атома имеет общий вид:

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma}{d\Omega} = & \sum_{k=0}^4 A_k P_k(\cos \vartheta) + \sum_{k=1}^4 (B_k^s \sin \varphi + B_k^c \cos \varphi) P_k^1(\cos \vartheta) \\ & + \sum_{k=2}^4 (C_k^s \sin 2\varphi + C_k^c \cos 2\varphi) P_k^2(\cos \vartheta), \end{aligned} \quad (4)$$

где  $P_k(\cos \vartheta)$  – полином Лежандра, а  $P_k^1(\cos \vartheta)$ ,  $P_k^2(\cos \vartheta)$  – присоединенные полиномы Лежандра;  $\vartheta$  и  $\varphi$  – углы, характеризующие направление вылета фотоэлектрона. Коэффициенты  $A, B, C$

являются известными комбинациями амплитуд фотоионизации и элементов матрицы плотности (1)  $\rho_{2lm, 2'l'm'}$ .

### Эксперимент

Изменяя поляризацию (и/или направление) зондирующего излучения и измеряя угловое распределение фотоэлектронов, оказывается возможным извлечь элементы матрицы (1).

Рассмотрим для примера случай, когда линейно поляризованные пучки лазера на свободных электронах и оптического лазера коллинеарны (рис. 2).

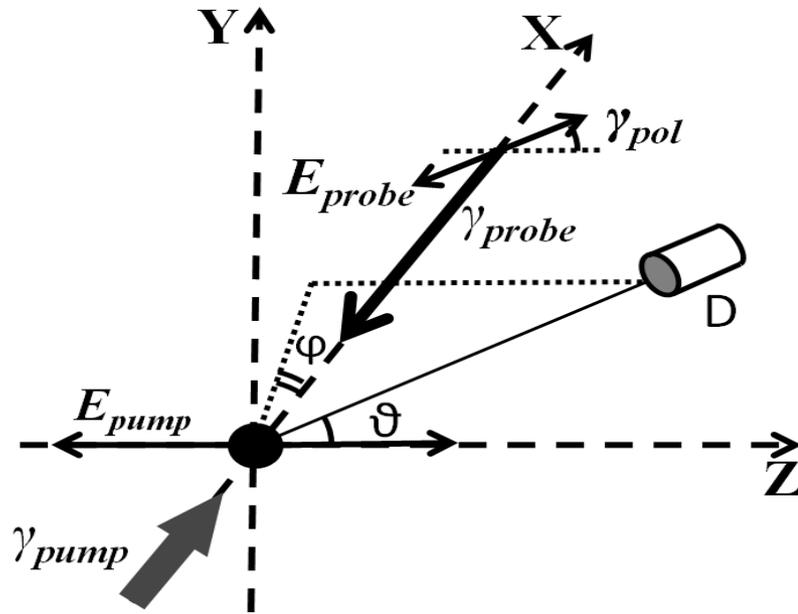


Рис. 2. Геометрия эксперимента. Здесь  $E_{pump}$  и  $E_{probe}$  – направления линейной поляризации излучений ЛСЭ и оптического лазера, соответственно;  $\gamma_{pol}$  – угол между направлением линейной поляризации оптического излучения и плоскостью XZ;  $\vartheta$  и  $\varphi$  – соответственно полярный (отсчитывается от направления поляризации ЛСЭ) и азимутальный (в перпендикулярной плоскости от направления пучка ЛСЭ) углы вылета фотоэлектрона. Схематически обозначен детектор фотоэлектронов D.

Линейный дихроизм в угловых распределениях фотоэлектронов (LDAD) определяется как разность между угловыми распределениями при параллельном и перпендикулярном направлении поляризаций и имеет вид:

$$LDAD = \sum_{k=0}^4 \alpha_k P_k(\cos \vartheta) + \sum_{k=2}^4 \beta_k(\varphi) P_k^2(\cos \vartheta). \quad (5)$$

В данном случае некоторые из коэффициентов зависят только от недиагонального элемента  $x = \rho_{2,s0,2p0}$ :

$$\alpha_1 = a_1^r \operatorname{Re} x + a_1^i \operatorname{Im} x,$$

$$\alpha_3 = a_3^r \operatorname{Re} x + a_3^i \operatorname{Im} x,$$

$$\beta_3 = (b_3^r \operatorname{Re} x + b_3^i \operatorname{Im} x) \cos 2\varphi,$$

а остальные – от диагональных элементов матрицы (1), что облегчает их извлечение из угловых распределений фотоэлектронов. Дополнительные соотношения можно

записать для кругового дихроизма в угловых распределениях фотоэлектронов, если излучение оптического лазера имеет круговую поляризацию, а также для интегрального по углу дихроизма. В последнем случае дихроизм зависит только от диагональных элементов матрицы (1). Поэтому, чтобы измерить дипольный момент водородного фрагмента и электронный ток, необходимы измерения с угловым разрешением по фотоэлектронам.

Возможность изучения поляризованных возбужденных водородных фрагментов в эксперименте типа накачка импульсом ВУФ излучения с зондированием оптическим лазером недавно подтверждена на примере молекулы  $H_2$  группой М. Мейера в измерениях на лазере на свободных электронах FLASH (Гамбург, Германия) [4]. Возбужденный водородный

фрагмент, образуемый в фотодиссоциации молекулы  $H_2$  ВУФ импульсом от FLASH, ионизировался импульсом первой (400 нм) или второй (800 нм) гармоники оптического лазера с контролируемым временем задержки относительно импульса FLASH. Интегральные по углу вылета спектры фотоэлектронов содержали выраженные пики от ионизации с возбужденных состояний атома водорода.

### Выводы

Заключая, можно сказать, что в данной работе предложен новый класс экспериментов типа накачка-зондирование (pump-probe) с использованием короткого интенсивного импульса ВУФ излучения

лазера на свободных электронах и короткого импульса оптического лазера для изучения динамики фотофрагментации водородосодержащих молекул. В этих экспериментах предлагается измерять матрицу плотности водородного фрагмента по угловому распределению фотоэлектронов при его ионизации и по известным амплитудам фотоионизации атома водорода. Изменяемая временная задержка между импульсами в фемтосекундном диапазоне дает возможность для изучения эволюции водородного фрагмента в процессе фотодиссоциации любой водородосодержащей молекулы. Применительно к данным экспериментам теоретически обоснован метод восстановления матрицы плотности атома водорода.

### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Meyer M. et al. Polarization control in two-color above-threshold ionization of atomic helium // *Phys. Rev. Lett.* – 2008. – 101. – 193002.
2. Eck T.G. Coherent excitation of *S* and *P* states of the  $n=2$  term of atomic hydrogen // *Phys. Rev. Lett.* – 1973. – 31. – 270.
3. Kimura Y., Nishida T. and Ishii K. Population, alignment, and coherence of the foil-excited  $n=2$  hydrogen atoms: Polarization observation of the field-dependent quantum beats in the Lyman- $\alpha$  line // *Phys. Rev.* – 1997. – A 56. – 4612.
4. Meyer M. et al. Two-color experiments in the gas phase at FLASH. // *J. Electron Spectrosc Relat. Phenom.* – 2010. – 181. – 111.

Стаття надійшла до редакції 29.05.2011

M.N. Khaerdinov, A.N. Grum-Grzhimailo, S.I. Strakhova  
Skobeltsyn Institute of Nuclear Physics, Lomonosov Moscow State University  
119991, Moscow, Russian Federation, Leninskie Gory  
e-mail: Khaerdinovmn@gmail.com

## ANALYSIS OF EXCITED HYDROGEN FRAGMENTS IN MOLECULAR PHOTODISSOCIATION: APPLICATION TO PUMP-PROBE EXPERIMENTS

To investigate dynamics of molecular photodissociation with femtosecond time resolution, we propose to analyze excited state of hydrogen fragment in the VUV pump and optical laser probe experiments with detecting angular distribution of the photoelectrons. The ionizing optical laser pulse with variable polarization and time delay serves as the “analyzer” of the excited hydrogen atom.

**Key words:** photodissociation, femtosecond resolution, the hydrogen fragment, photoelectrons, the ionizing pulse.

М.М. Хаєрдінов, А.М. Грум-Гржимайло, С.І. Страхова  
НДІ ядерної фізики імені Д.В. Скобельцина, МДУ імені М.В. Ломоносова  
119991, Росія, Москва, Ленінські гори, буд. 1, корпус 2  
e-mail: Khaerdinovmn@gmail.com

## **АНАЛІЗ ЗБУДЖЕНИХ ВОДНЕВИХ ФРАГМЕНТІВ ПРИ ФОТОДИСОЦІАЦІЇ МОЛЕКУЛ У ДОДАТКУ ДО ЕКСПЕРИМЕНУ ТИПУ НАКАЧУВАННЯ- ЗОНДУВАННЯ**

У цій роботі пропонується новий метод для вивчення динаміки молекулярної фотодисоціації з фемтосекундним розділенням. А саме ми пропонуємо аналізувати стан збудженого водневого фрагмента в експериментах типу накачування випромінюванням ВУФ діапазону й зондування випромінюванням оптичного лазера з детектуванням кутового розподілу фотоелектронів. "Аналізатором" стану водневого атома служить іонізуючий імпульс оптичного лазера зі змінюваною поляризацією й часом затримки.

**Ключові слова:** фотодисоціація, фемтосекундне розділення, водневий фрагмент, фотоелектрони, іонізуючий імпульс.