

# ПОГЛОЩЕНИЕ УЛЬТРАКОРОТКИХ ЛАЗЕРНЫХ ИМПУЛЬСОВ ДВУХАТОМНЫМИ МОЛЕКУЛАМИ

*В. А. Астапенко<sup>a</sup>, В. С. Лисица<sup>a,b,c</sup>, А. В. Яковец<sup>a\*</sup>*

<sup>a</sup> *Московский физико-технический институт (государственный университет)  
141701, Долгопрудный, Московская обл., Россия*

<sup>b</sup> *Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»  
123182, Москва, Россия*

<sup>c</sup> *Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»  
115409, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 3 июля 2018 г.

Теоретически исследуется поглощение ультракоротких лазерных импульсов двухатомными молекулами CO и HF. Рассчитывается вероятность поглощения за полное время действия импульса и ее зависимость от длительности импульса и несущей частоты. В отличие от атомных систем, где эффекты конечной длительности импульсов заметны на временных масштабах порядка фемтосекунд, эти эффекты в молекулярных структурах проявляется на временных масштабах порядка пикосекунд. При этом существенную роль играет колебательно-вращательная структура молекулярных переходов. Представлены результаты расчетов колебательно-вращательных спектров поглощения ультракоротких лазерных импульсов двухатомными молекулами CO и HF. Исследован переход от нелинейной зависимости вероятности поглощения для малых длительностей импульсов к стандартной линейной зависимости при больших их длительностях, отвечающей вероятностям переходов в единицу времени.

DOI: 10.1134/S0044451018120039

## 1. ВВЕДЕНИЕ

В квантовой электронике и ее приложениях взаимодействие излучения с молекулами представляет интерес как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения. С развитием технологии генерации ультракоротких электромагнитных импульсов, длительность которых может быть сравнима с характерным атомным временем ( $24 \text{ ас} = 24 \cdot 10^{-18} \text{ с}$ ) встал вопрос о корректном описании взаимодействия таких импульсов с веществом. Действительно, в случае ультракоротких импульсов (УКИ) необходимо обобщение прежних методов теории для учета специфики ультрабыстрых электромагнитных взаимодействий [1, 2]. Перспективное использование УКИ — контроль протекания молекулярных реакций с помощью УКИ [3–5]. Кроме того, варьирование параметров поля электромагнитного импульса модифицирует вероятность широкого круга светоиндуцированных явлений, что позволяет осуще-

ствить лазерный контроль молекулярных [3], атомных [4] и твердотельных [5] фотопроцессов. Для атомарных процессов подробно исследовано поглощение УКИ атомом водорода с одновременным учетом возбуждения связанного электрона как в дискретном, так и в непрерывном энергетических спектрах [6]. Нелинейные по времени действия импульсов эффекты для атомных систем относятся к фемтосекундному временному диапазону. Этот диапазон существенно отличается от пикосекундного диапазона, характерного для молекулярных процессов.

Существует много работ, посвященных моделированию поглощения инфракрасного излучения различными молекулами [7–11]. Несмотря на разработанные теоретические модели, в литературе отсутствуют данные по спектрам поглощения двухатомных молекул при разных температурах и давлениях во многих спектральных областях. Наиболее детальные данные приведены в работе [12], где представлены результаты измерений колебательно-вращательных спектров поглощения для CO<sub>2</sub> при различных температурах и давлениях в широком спектральном диапазоне.

\* E-mail: andrey.yakovets@gmail.com

Таблица. Константы двухатомных молекул HF и CO

Молекула	Состояние	$\omega_e, \text{см}^{-1}$	$\omega_e x_e, \text{см}^{-1}$	$B_e, \text{см}^{-1}$	$D_e, \text{см}^{-1}$
CO	$^1\Sigma$	2169.81	13.29	1.93	$6.12 \cdot 10^{-6}$
HF	$^1\Sigma$	4138.32	89.88	20.96	$21.51 \cdot 10^{-4}$

Примечание:  $\omega_e$  — частота колебательного кванта,  $\omega_e x_e$  — постоянная ангармонизма,  $B_e$  — вращательная постоянная,  $D_e$  — постоянная центробежного растяжения.

Настоящая статья посвящена теоретическому исследованию поглощения УКИ двухатомными молекулами CO и HF в зависимости от параметров УКИ. Представлены колебательно-вращательные спектры поглощения УКИ молекулами CO и HF. Исследован переход от нелинейной зависимости вероятности поглощения для малых длительностей УКИ к стандартной линейной зависимости при больших длительностях УКИ, отвечающей вероятностям переходов в единицу времени.

## 2. ОСНОВНЫЕ ФОРМУЛЫ

Будем считать, что рассматриваемые двухатомные молекулы находятся в основном электронном состоянии  $^1\Sigma$ , которое не изменяется в процессе квантовых переходов, и начальное колебательное состояние имеет квантовое число  $v_i = 0$ .

В соответствии с правилами отбора по вращательному квантовому числу для электронного состояния  $^1\Sigma$  и  $J > 0$  возможны переходы с увеличением углового момента  $J \rightarrow J + 1$  (*R*-ветвь) и с его уменьшением  $J \rightarrow J - 1$  (*P*-ветвь).

В дальнейшем предполагаем, что взаимодействие УКИ с амплитудой  $E_0$  с молекулой описывается в рамках дипольного приближения следующим оператором (используется атомная система единиц  $e = \hbar = m_e = 1$ ):

$$\hat{V} = -q\zeta n_z \frac{E_0}{2}, \quad (1)$$

где  $q = \partial\mu/\partial\zeta$  — эффективный заряд,  $\mu$  — дипольный момент молекулы,  $n_z$  — проекция единичного вектора, направленного вдоль оси молекулы, на ось  $z$  лабораторной системы отсчета,  $\zeta$  — отклонение молекулярного осциллятора от положения равновесия в системе координат, связанной с молекулой.

Колебательно-вращательная часть волновой функции молекулы может быть представлена в мультипликативной форме:

$$|v, J, M\rangle = |v\rangle |J, M\rangle, \quad (2)$$

где колебательная часть  $|v\rangle$  зависит только от переменной  $\zeta$ , а вращательная часть  $|J, M\rangle$  определяется единичным вектором  $\mathbf{n}$ , направленным вдоль оси молекулы. С использованием соотношения (2) однофотонный матричный элемент записывается в виде

$$z_{ms} = \langle v_m | \zeta | v_s \rangle \langle J_m, M_m | n_z | J_s, M_s \rangle. \quad (3)$$

Угловые матричные элементы для переходов с изменением квантового числа  $J$  на единицу выражаются следующим образом:

$$\langle J, M | n_z | J + 1, M \rangle = i \sqrt{\frac{(J + 1)^2 - M^2}{(2J + 1)(2J + 3)}}, \quad (4)$$

$$\langle J, M | n_z | J - 1, M \rangle = -i \sqrt{\frac{J^2 - M^2}{4J^2 - 1}}, \quad (5)$$

где (4) — матричный элемент перехода для *R*-ветви, а (5) — для *P*-ветви.

Константы двухатомных молекул HF и CO для электронного состояния  $^1\Sigma$  были взяты из работ [13, 14] и приведены в таблице.

Частоты переходов с начальным квантовым числом  $J$  для *P*- и *R*-ветвей с учетом центробежного растяжения равны соответственно

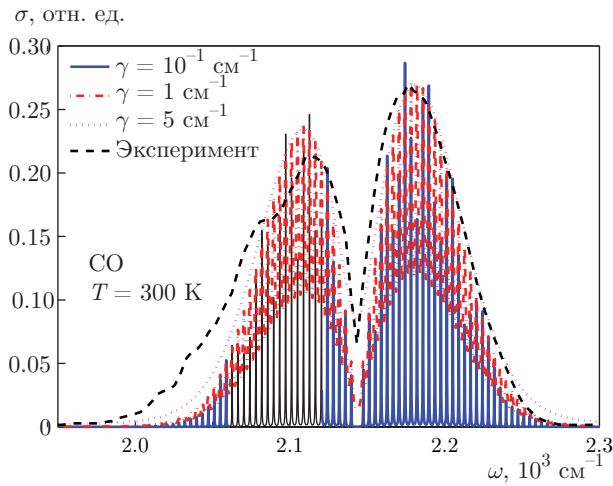
$$\omega_P(J) = -2B_e J + \omega_e - 2\omega_e x_e + 4D_e J^3,$$

$$\omega_R(J) = 2B_e(J + 1) + \omega_e - 2\omega_e x_e - 4D_e(J + 1)^3.$$

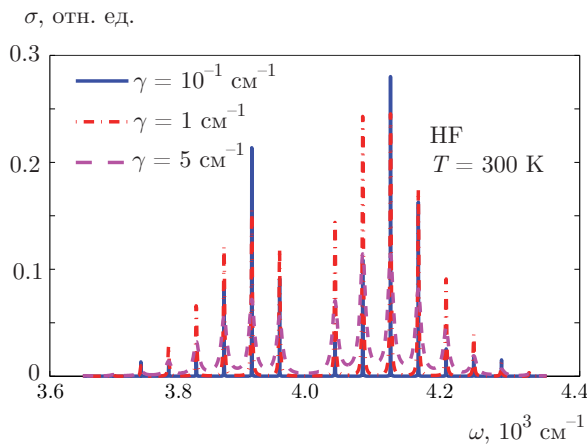
Рассмотрим поглощение УКИ двухатомной молекулой, находящейся в основном состоянии. Общая формула для вероятности поглощения УКИ за все время действия импульса имеет вид [1]

$$W = \frac{c}{4\pi^2} \int_0^\infty \sigma(\omega') \frac{|E(\omega')|^2}{\omega'} d\omega', \quad (6)$$

где  $c$  — скорость света,  $E(\omega')$  — фурье-образ напряженности электрического поля в импульсе,  $\sigma(\omega')$  —



**Рис. 1.** (В цвете онлайн) Сечение поглощения излучения молекулой CO как функция частоты для различных значений ширины спектральной линии: сплошная линия —  $\gamma = 10^{-1} \text{ см}^{-1}$ ; штрихпунктирная линия —  $\gamma = 1 \text{ см}^{-1}$ ; пунктирная линия —  $\gamma = 5 \text{ см}^{-1}$ ; штриховая линия — экспериментальные данные [19]



**Рис. 2.** (В цвете онлайн) Сечение поглощения излучения молекулой HF как функция частоты для различных значений ширины спектральной линии: сплошная линия —  $\gamma = 10^{-1} \text{ см}^{-1}$ ; штрихпунктирная линия —  $\gamma = 1 \text{ см}^{-1}$ ; пунктирная линия —  $\gamma = 5 \text{ см}^{-1}$

сечение поглощения на колебательно-вращательном переходе, усредненное по состоянию теплового равновесия и квантовому числу проекции момента импульса:

$$\sigma(\omega') = \frac{2\pi^2}{3c} q^2 \zeta_{01}^2 \times \left[ \sum_{J=1}^{\infty} \left[ \frac{J}{2J+1} W_B(J) G_{Jp}(\omega') \omega_p(J) \right] + \sum_{J=0}^{\infty} \left[ \frac{J+1}{2J+1} W_B(J) G_{Jr}(\omega') \omega_r(J) \right] \right], \quad (7)$$

где  $W_B(J)$  — вероятность распределения молекулы по значениям квантового числа момента описывается с помощью формулы Больцмана:

$$W_B(J) = \frac{(2J+1) \exp\left(-\frac{B_e J(J+1)}{T}\right)}{\sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) \exp\left(-\frac{B_e J(J+1)}{T}\right)},$$

$G_{Jp,r}(\omega')$  — спектральная форма линии рассматриваемого перехода, которую в настоящей работе предполагаем лоренцевой [15]:

$$G_{Jp,r}(\omega') \cong \frac{1}{\pi} \frac{\gamma}{(\omega_{p,r}(J) - \omega')^2 + \gamma^2}, \quad (8)$$

$\gamma$  — ширина спектральной линии перехода в молекуле, предполагаемая в настоящей работе варьируемым параметром. Заметим, что доплеровская ширина линии для молекул CO и HF при температуре 300 К равна соответственно  $\Delta\omega_D = 5 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$  и  $\Delta\omega_D = 3 \cdot 10^{-2} \text{ см}^{-1}$ . В дальнейшем предполагается, что  $\gamma \gg \Delta\omega_D$ .

В гармоническом приближении для рассматриваемого перехода  $v_i = 0 \rightarrow v_f = 1$  справедливо соотношение

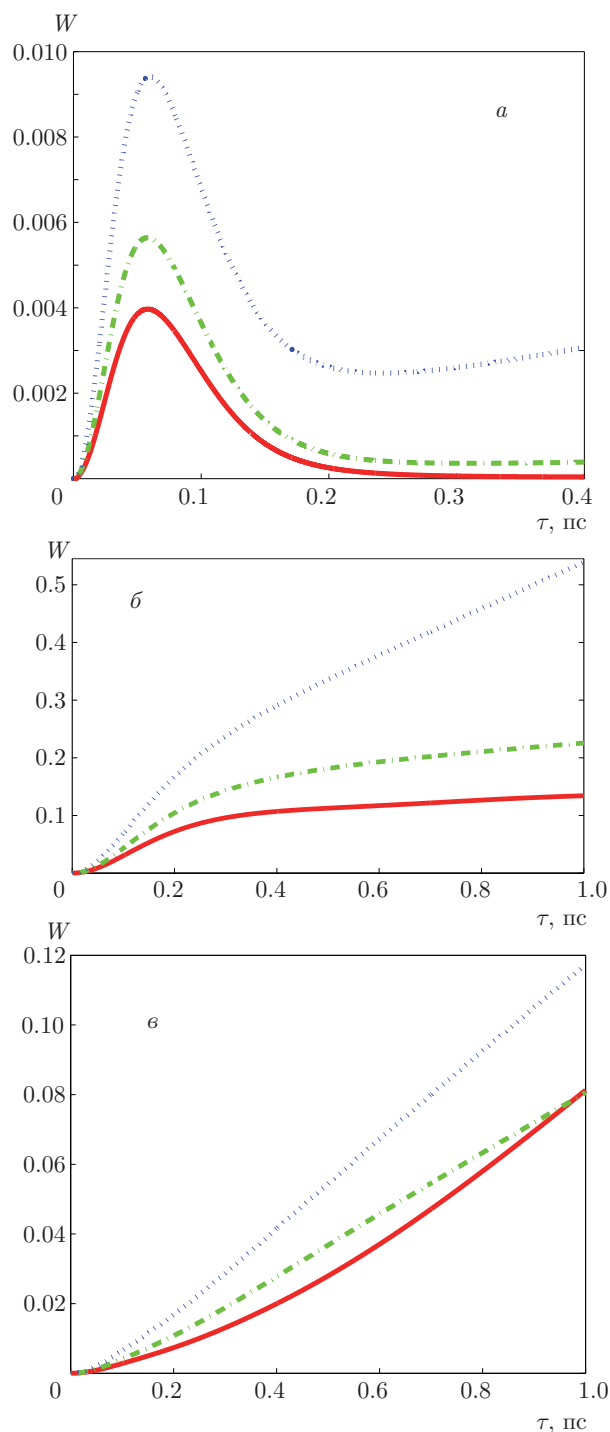
$$\xi_{01} = \sqrt{\frac{1}{2M\omega_e}},$$

где  $M$  — приведенная масса молекулы. Для молекулы CO  $\zeta_{01} = 0.065$  ат. ед., эффективный заряд  $q = 0.44$  ат. ед. [16], для HF  $\zeta_{01} = 0.124$  ат. ед.,  $q = 0.32$  ат. ед. [17].

Предполагаем, что возбуждение молекулы происходит под воздействием электромагнитного импульса с гауссовой огибающей (ГИ). Фурье-образ напряженности электрического поля ГИ равен [18]

$$E_{GP}(\omega', \omega, \tau, \varphi) = iE_0 \frac{\tau}{2} \sqrt{\pi} \times \left\{ \exp\left[-i\varphi - \frac{(\omega - \omega')^2 \tau^2}{4}\right] - \exp\left[i\varphi - \frac{(\omega + \omega')^2 \tau^2}{4}\right] \right\}, \quad (9)$$

где  $E_0$ ,  $\omega$ ,  $\tau$  — амплитуда, несущая частота и длительность импульса,  $\varphi$  — начальная фаза, в дальнейшем  $\varphi = 0$ . Результаты расчетов по формулам (3)–(9) представлены ниже.



**Рис. 3.** (В цвете онлайн) Зависимости вероятности поглощения ГИ молекулой СО при  $T = 300$  К от длительности импульса для различных значений ширины спектральной линии (сплошные линии —  $\gamma = 10^{-1} \text{ см}^{-1}$ , штрихпунктирные —  $\gamma = 1 \text{ см}^{-1}$ , пунктирные —  $\gamma = 5 \text{ см}^{-1}$ ) и несущей частот импульса: *a* —  $\omega = 2000 \text{ см}^{-1}$  (соответствует минимуму в *R*-ветви спектра поглощения); *б* —  $\omega = 2143 \text{ см}^{-1}$  (совпадает с частотой колебательного перехода  $0 \rightarrow 1$  молекулы СО); *в* —  $\omega = 2175 \text{ см}^{-1}$  (соответствует максимуму в *R*-ветви спектра поглощения)

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1, 2 показаны результаты расчета спектральных зависимостей сечений поглощения монохроматического излучения двухатомными молекулами СО и НФ для различных значений ширины спектральной линии переходов. Видно, что вращательные линии группируются в две ветви: *R* и *P*, которые соответствуют увеличению энергии вращения (область больших частот) и уменьшению энергии вращения (область меньших частот). Для молекулы СО результат расчетов находится в качественном соответствии с экспериментальными данными [19].

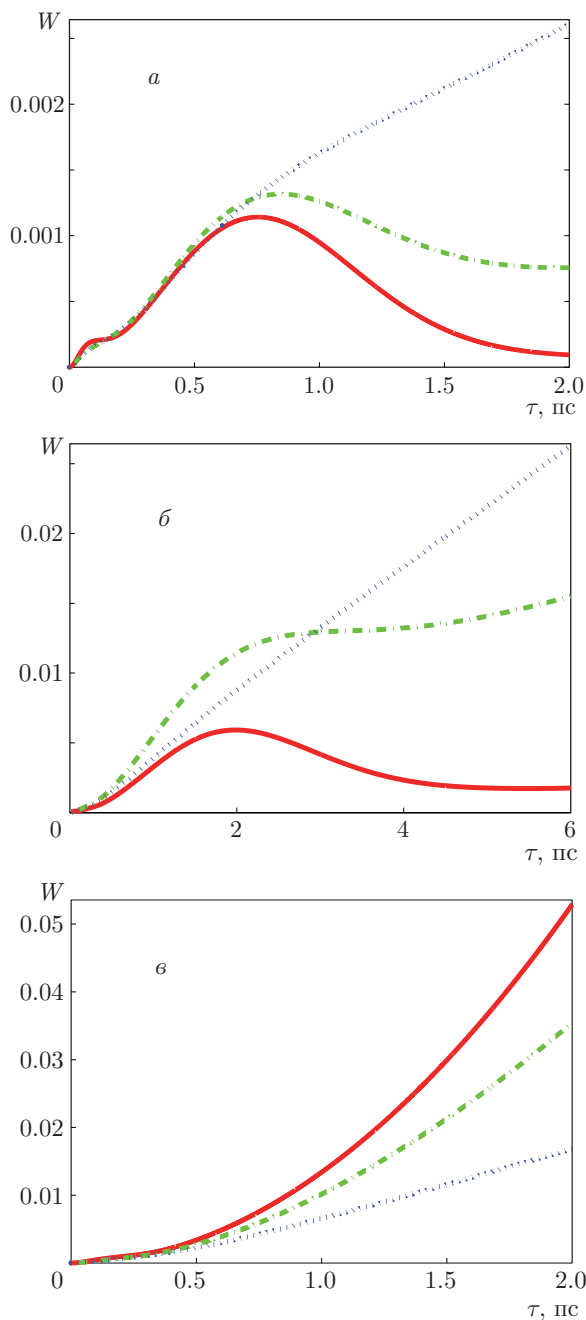
Рассчитанный спектр поглощения для молекулы НФ находится в соответствии с экспериментальными данными, представленными в работе [20]. Различие сечений поглощений молекул СО и НФ обусловлено сильно различающимися значениями частот их колебательных квантов.

На рис. 3 представлены зависимости вероятности поглощения ГИ молекулой СО от длительности импульса при различных значениях ширины спектральной линии и несущей частоты импульса. Аналогичные данные для молекулы НФ показаны на рис. 4. Все результаты, представленные на рис. 3–6, получены для амплитуды напряженности электрического поля в импульсе  $E_0 = 10^{-2}$  ат. ед. Несущие частоты выбирались таким образом, чтобы они попадали в максимумы или минимумы спектров поглощения молекул СО и НФ.

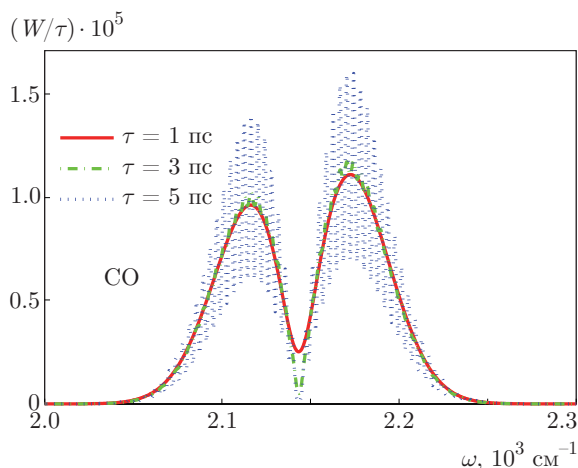
При нормальных условиях величина параметра  $\gamma$  для молекулы СО составляет  $\gamma(\text{СО}) = 10^{-1} \text{ см}^{-1}$  [21]. Ширина спектральной линии перехода в молекуле НФ того же порядка.

Из рис. 3*a* следует, что положение максимума в зависимости  $W(\tau)$  практически не зависит от ширины спектральной линии. При этом для несущей частоты импульса  $\omega = 2000 \text{ см}^{-1}$  виден явно выраженный максимум, а с ростом длительности импульса вероятность поглощения становится линейной функцией  $\tau$ , как это следует из традиционного рассмотрения, базирующегося на понятии вероятности перехода в единицу времени.

При несущей частоте импульса  $\omega = 2143 \text{ см}^{-1}$  (рис. 3*б*) максимум для вероятности поглощения отсутствует для всех ширин спектральных линий, хотя имеет место заметная нелинейность. С ростом длительности импульса вероятность поглощения УКИ становится линейной функцией  $\tau$ . Аналогичная ситуация имеет место и для несущей частоты импульса  $\omega = 2175 \text{ см}^{-1}$  (рис. 3*в*).



**Рис. 4.** (В цвете онлайн) Зависимости вероятности поглощения ГИ молекулой HF при  $T = 300$  К от длительности импульса для различных значений ширины спектральной линии (сплошные линии —  $\gamma = 10^{-1}$  см $^{-1}$ , штрихпунктирные —  $\gamma = 1$  см $^{-1}$ , пунктирные —  $\gamma = 5$  см $^{-1}$ ) и несущих частот импульса: *a* —  $\omega = 3958$  см $^{-1}$  (совпадает с частотой колебательного перехода  $0 \rightarrow 1$  молекулы HF); *b* —  $\omega = 3910$  см $^{-1}$  (соответствует минимуму в *P*-ветви спектра поглощения); *v* —  $\omega = 4116$  см $^{-1}$  (соответствует максимуму в *R*-ветви в спектре поглощения)



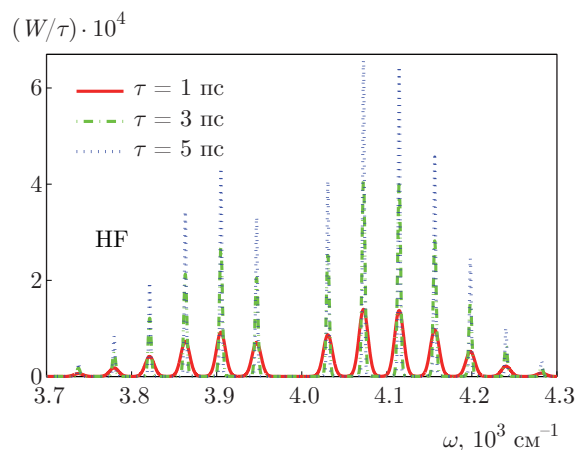
**Рис. 5.** (В цвете онлайн) Зависимости вероятности поглощения ГИ, нормированной на длительность импульса (в атомных единицах времени), молекулой CO от несущей частоты импульса для различных значений длительности импульса: сплошная линия —  $\tau = 1$  пс; штрихпунктирная линия —  $\tau = 3$  пс; пунктирная линия —  $\tau = 5$  пс. Ширина спектральной линии перехода  $\gamma = 10^{-1}$  см $^{-1}$ ; температура  $T = 300$  К

На рис. 4 показаны зависимости вероятности поглощения ГИ молекулой HF от длительности импульса для различных значений параметра  $\gamma$  и несущей частоты  $\omega$ . Из рис. 4*a* следует, что максимум вероятности поглощения  $W(\tau)$  выражен для ширины спектральных линий перехода  $\gamma = 10^{-1}$  см $^{-1}$  и  $\gamma = 1$  см $^{-1}$  при несущей частоте импульса  $\omega = 3958$  см $^{-1}$ . При  $\gamma = 5$  см $^{-1}$  и  $\tau > 1$  пс вероятность поглощения становится линейной функцией  $\tau$ , а для  $\gamma = 10^{-1}$  см $^{-1}$  вероятность поглощения в области малых длительностей импульса содержит «плечо».

На рис. 4*b* максимумы вероятности поглощения  $W(\tau)$  выражены для ширины спектральных линий  $\gamma = 10^{-1}$  см $^{-1}$  и  $\gamma = 1$  см $^{-1}$  при несущей частоте импульса  $\omega = 3910$  см $^{-1}$ . При несущей частоте импульса (рис. 4*v*)  $\omega = 4116$  см $^{-1}$  максимум для вероятности поглощения отсутствует для всех ширины спектральных линий.

Из рис. 3*a* и 4*a* следует, что если несущая частота попадает в минимум спектра поглощения молекулы, то вероятность поглощения ГИ как функция длительности импульса имеет явно выраженный максимум. Если же несущая частота импульса отвечает максимуму спектра поглощения (рис. 3*v* и 4*v*), то функция  $W(\tau)$  является монотонно возрастающей.

На рис. 5 и 6 представлены зависимости вероятности поглощения УКИ, нормированные на длительность импульса, молекулами CO и HF как



**Рис. 6.** (В цвете онлайн) Зависимости вероятности поглощения ГИ, нормированной на длительность импульса (в атомных единицах времени), молекулой HF от несущей частоты импульса для различных значений длительности импульса: сплошная линия —  $\tau = 1$  пс; штрихпунктирная линия —  $\tau = 3$  пс; пунктирная линия —  $\tau = 5$  пс. Ширина спектральной линии перехода  $\gamma = 10^{-1}$  см $^{-1}$ ; температура  $T = 300$  К

функция несущей частоты для различных длительностей импульса. Общая структура нормированной вероятности поглощения соответствует сечениям, представленным на рис 1 и 2. При увеличении длительности импульса возрастает спектральное разрешение вероятностей поглощения, тогда как при уменьшении длительности происходит «замывание» колебательной структуры спектра.

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе теоретически исследованы особенности поглощения ультракоротких лазерных импульсов двухатомными молекулами CO и HF на колебательно-вращательных переходах. Рассчитана полная вероятность поглощения как функция длительности импульса при различных значениях ширины спектральной линии. Показано, что характер поглощения УКИ двухатомными молекулами зависит от несущей частоты импульса, а также от ширины спектральной линии перехода и может иметь минимум и максимум, что отличается от результатов традиционного теоретического рассмотрения, когда вероятность поглощения является линейной функцией длительности импульса. Важно отметить, что понятие «ультракороткие импульсы» для молекулярных переходов реализуется при их

длительности порядка пикосекунд в отличие от атомных переходов, где нелинейные по времени эффекты возникают, как правило, для фемтосекундных импульсов. Это обстоятельство открывает широкие возможности исследований нелинейных по времени эффектов в молекулярных структурах при использовании лазеров умеренной мощности.

Работа выполнена в рамках Государственного задания Министерства науки и образования РФ (задание № 3.9890.2017/8.9).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. V. A. Astapenko, *Phys. Lett. A* **374**, 1585 (2010).
2. A. V. Gets and V. P. Krainov, *Contrib. Plasma Phys.* **53**, 140 (2013).
3. H. Rabitz, R. de Vivie-Riedle, M. Motzkus, and K. L. Kompa, *Science* **288**, 824 (2000).
4. R. N. Zare, *Science* **279**, 1875 (1998).
5. P. Brumer and M. Shapiro, *Acc. Chem. Res.* **22**, 407 (1989).
6. В. А. Астапенко, А. В. Яковец, Е. Ю. Ионичев, *Труды МФТИ* **9**(1), 52 (2017).
7. Э. С. Медведев, В. И. Ошеров, *Теория безызлучательных переходов в многоатомных молекулах*, Наука, Москва (1983).
8. R. Wordsworth, F. Forget, and V. Eymet, *Icarus* **210**, 992 (2010).
9. J. M. Hartmann, C. Boulet, and D. Robert, *Collisional Effects on Molecular Spectra. Laboratory Experiments and Models, Consequences for Applications*, Elsevier, Amsterdam (2008).
10. C. Boulet, J. Boissoles, and D. Robert, *J. Chem. Phys.* **89**, 625 (1988).
11. Q. Ma, R. H. Tipping, C. Boulet, and J. P. Bouanich, *Appl. Opt.* **38**, 599 (1999).
12. H. Tran, C. Boulet, S. Stefani, M. Snels, and G. Piccioni, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **112**, 925 (2011).
13. R. J. Fallon, J. T. Vanderslice, and E. A. Mason, *J. Chem. Phys.* **32**, 698 (1960).
14. A. W. Mantz and J. P. Maillard, *J. Mol. Spectrosc.* **57**, 155 (1975).



15. Ф. Ф. Барышников, ЖЭТФ **107**, 349 (1995).
16. Г. В. Бубякин, А. В. Елецкий, В. Ф. Папуловский, УФН **106**, 723 (1972).
17. W. Meyer and P. Rosmus, J. Chem. Phys. **63**, 2356 (1975).
18. Q. Lin, J. Zheng, and W. Becker, Phys. Rev. Lett. **97**, 253902 (2006).
19. I. Kovach, *Rotational Structure in the Spectra of Diatomic Molecules*, Akademiai Kiado, Budapest (1969).
20. Craig S. Miser and W. Randolph Davis, in *Proceedings of the Halon Options Technical Working Conference-98* (1998), p. 190.
21. Б. М. Смирнов, Г. В. Шляпников, УФН **130**, 3 (1980).