

# Нерезонансное взаимодействие молекул с фемтосекундным лазерным импульсом

С.Р. Уогинтас\*

*Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН  
634021, г. Томск, пл. Академика Зуева, 1*

Поступила в редакцию 12.05.2008 г.

В рамках нестационарной теории возмущений рассмотрено нерезонансное взаимодействие центрально-симметричных молекул с фемтосекундным лазерным импульсом. Получены решения для матрицы плотности в четвертом порядке, и найдено общее выражение для нелинейных потерь энергии поля. В качестве примера рассмотрена модель жесткого ротатора и приведены численные оценки для поглощения молекулярным азотом.

*Ключевые слова:* фемтосекундные импульсы, нерезонансное взаимодействие, молекулы.

## Введение

Нерезонансное монохроматическое поле эффективно не вызывает прямых переходов в квантовой системе, поскольку соответствующие вероятности являются быстро осциллирующими функциями времени и выполнение закона сохранения энергии в квантовой механике приводит к тому, что при  $t \rightarrow \infty$  эти вероятности обращаются в нуль.

Тем не менее при достаточной интенсивности нерезонансное поле способно оказывать значительное влияние на атомы и молекулы посредством возбуждения многоквантовых переходов, происходящих через промежуточные виртуальные состояния. В качестве примеров можно назвать многофотонное поглощение, двухквантовые процессы типа вынужденного комбинационного рассеяния, многофотонную ионизацию и диссоциацию.

Нерезонансное взаимодействие с лазерным импульсом имеет свои особенности. В то время как несущая частота импульса может находиться вдали от резонансов с атомными частотами, спектральный состав амплитуды может содержать частоты, резонансные одной или несколькими из них, что может приводить к возбуждению соответствующих переходов [1]. Поскольку спектральный состав импульса определяется его длительностью, величина длительности является основным параметром, который определяет, какие из переходов будут наиболее эффективно возбуждаться при взаимодействии. Кроме того, разные масштабы длительности импульса соответствуют движению различных степеней свободы квантовой системы с присущей им спецификой. Последнее обстоятельство требует применения различных приближений и моделей для описания взаимодействия в зависимости от длительности импульса.

В настоящей статье рассматривается взаимодействие молекул, имеющих центр симметрии, с импульсами длительностью от сотен до десятков фемтосекунд. В данном масштабе характерные времена движения электронов можно считать быстрыми. Это позволяет использовать приближение медленно меняющейся амплитуды и учесть взаимодействие с электронной подсистемой через ее поляризуемость на несущей частоте поля. Рассмотрение ограничено четвертым порядком временной теории возмущений, поскольку в этом порядке появляется первая исчезающая поправка к населенностям уровней основного электронного состояния.

## 1. Молекула в нерезонансном поле

Рассмотрим молекулу в поле импульса, описываемого напряженностью электрического поля:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{2} E_0(\mathbf{r}, t) [\mathbf{e} \exp(i(\mathbf{kr} - \Omega t)) + \mathbf{e}^* \exp(-i(\mathbf{kr} - \Omega t))], \quad (1)$$

где вещественная амплитуда  $E_0(\mathbf{r}, t)$  определяет временную форму импульса и распределение напряженности поля в плоскости, перпендикулярной направлению распространения;  $\mathbf{e}$  — комплексный вектор поляризации

$$\mathbf{e}^* \cdot \mathbf{e} = 1. \quad (2)$$

В длинноволновом приближении гамильтониан молекулы в поле имеет известный вид

$$H = H_0 + V(t); \quad (3)$$

$$V(t) = -\mathbf{dE}, \quad (4)$$

где в выражении (1) для поля  $\mathbf{E}$  следует опустить зависимость от  $\mathbf{kr}$ . Несущая частота импульса  $\Omega$

\* Сергей Ромуальдович Уогинтас (uogintas@mail.ru).

нерезонансна частотам межэлектронных переходов  $\omega_{m'}$  и много больше колебательно-вращательных частот. Амплитуда поля  $E_0(\mathbf{r}, t)$  является медленно меняющейся функцией времени в смысле выполнения условия

$$|\omega_{m'} \pm \Omega| \tau \gg 1, \quad (5)$$

где  $\tau$  — характерная длительность импульса. Данное условие позволяет выразить эффекты взаимодействия с полем через динамические поляризуемости основного электронного состояния на несущей частоте импульса, а также пренебречь реальными процессами поглощения в возбужденные электронные состояния, которые могли бы происходить при наличии в спектре огибающей частот, резонансных отстройке от электронного перехода.

Будем рассматривать взаимодействие с молекулами, имеющими центр инверсии, для которых дипольные переходы в основном электронном состоянии запрещены правилами отбора:

$$\langle \mu | V | \mu' \rangle = 0. \quad (6)$$

Взаимодействие с полем предполагается достаточно слабым, так что рассмотрение можно провести в рамках теории возмущений и не учитывать процессы ионизации и диссоциации. Длительность импульса будем считать много меньшей характерных времен релаксации молекулярной системы. В начальный момент времени ( $t \rightarrow -\infty$ ) молекула находится в состоянии термодинамического равновесия, описываемого матрицей плотности

$$\rho^0 = \frac{1}{Z} \exp(-\beta H_0), \quad \beta = 1/k_B T, \quad (7)$$

при этом температуры таковы, что возбужденные электронные уровни эффективно не заселены:

$$\beta E_e \gg 1. \quad (8)$$

Будем полагать также, что в интересующих нас порядках теории возмущений не возникает многофотонных резонансов с электронными переходами.

При сделанных предположениях процессы первого порядка по полю в основном состоянии будут отсутствовать и основным механизмом взаимодействия будут процессы типа вынужденного комбинационного рассеяния, происходящие через виртуальные электронные состояния.

## 2. Уравнения движения

Запишем в представлении взаимодействия уравнение движения для матрицы плотности молекулы, пренебрегая, ввиду малой длительности импульса, всеми процессами релаксации:

$$i\hbar \dot{\tilde{\rho}}(t) = [\tilde{V}(t), \tilde{\rho}(t)]. \quad (9)$$

Выделим в (9) отдельно эволюцию основного и возбужденных состояний. Для этого введем операторы проектирования

$$P_g = \sum_{\mu} |\mu\rangle \langle \mu|, \quad P_e = \sum_n |n\rangle \langle n|, \quad P_g + P_e = 1. \quad (10)$$

Здесь и далее возбужденные электронные состояния будем нумеровать латинскими буквами, а уровни основного состояния — греческими. Для произвольного оператора  $A$  справедливо тождество

$$A = A_{gg} + A_{ge} + A_{eg} + A_{ee}, \quad (11)$$

где

$$A_{ij} = P_i A P_j, \quad i, j = e, g. \quad (12)$$

Представляя матрицу плотности в виде (11), получим следующую систему уравнений:

$$i\hbar \dot{\tilde{\rho}}_{gg} = \tilde{V}_{ge} \tilde{\rho}_{eg} - \tilde{\rho}_{ge} \tilde{V}_{eg}, \quad (13a)$$

$$i\hbar \dot{\tilde{\rho}}_{ge} = \tilde{V}_{ge} \tilde{\rho}_{ee} - \tilde{\rho}_{ge} \tilde{V}_{ee} - \tilde{\rho}_{gg} \tilde{V}_{ge}, \quad (13b)$$

$$i\hbar \dot{\tilde{\rho}}_{ee} = \tilde{V}_{eg} \tilde{\rho}_{ge} - \tilde{\rho}_{eg} \tilde{V}_{ge} + \tilde{V}_{ee} \tilde{\rho}_{ee} - \tilde{\rho}_{ee} \tilde{V}_{ee}. \quad (13v)$$

Из (13a) видно, что эволюция основного состояния определяется когерентностью, создаваемой полем между основным и возбужденными уровнями. Из соображений симметрии следует, что для систем с центром инверсии ряд теории возмущений для матрицы плотности основного состояния будет содержать только четные степени оператора взаимодействия, поскольку в (13a) матричные элементы диагональны по электронному состоянию, а дипольные переходы происходят с изменением четности. Систему уравнений (13) можно упростить, используя следующие физические соображения. При рассматриваемых температурах все молекулы находятся в основном электронном состоянии, поэтому возбужденные уровни могут заселяться только за счет переходов из основного состояния. В отсутствие многофотонных резонансов такими процессами можно пренебречь. Заметим, что первая поправка к матрице плотности основного состояния, происходящая от населенностей возбужденных состояний (13v), появится только в четвертом порядке. Поэтому, предполагая отсутствие многофотонных резонансов вплоть до четвертого порядка, получим из (13a)–(13v) систему уравнений, которая описывает эволюцию основного состояния  $\tilde{\rho}_{gg}$  и когерентности  $\tilde{\rho}_{ge}$ :

$$i\hbar \dot{\tilde{\rho}}_{gg} = \tilde{V}_{ge} \tilde{\rho}_{eg} - \tilde{\rho}_{ge} \tilde{V}_{eg}, \quad (14a)$$

$$i\hbar \dot{\tilde{\rho}}_{ge} = -\tilde{\rho}_{ge} \tilde{V}_{ee} - \tilde{\rho}_{gg} \tilde{V}_{ge}. \quad (14b)$$

Будем решать уравнения (14a) и (14b) итерационным способом. При этом можно с хорошей точностью пренебречь начальной заселенностью возбужденных электронных состояний и взять в качестве начального условия матрицу плотности основного состояния  $\rho_{gg}^0$ . Для определенности в качестве начального условия мы выбрали состояние термодинамического равновесия (7). Тем не менее рассмотрение будет справедливо, если ис-

пользовать любое состояние при условии, что возбужденные уровни не заселены и начальная когерентность между основным и возбужденными состояниями отсутствует.

### 3. Матрица плотности

В первом порядке теории возмущений взаимодействие с полем приводит к возникновению когерентности между основным и возбужденными электронными состояниями:

$$\tilde{\rho}_{\mu\nu}^{(1)}(t) = \frac{i}{\hbar} \rho_{\mu\nu}^0 \int_{-\infty}^t dt' \tilde{V}_{\mu\nu}(t'). \quad (15)$$

Используя условия медленности (5), амплитуду поля в (15) можно вынести за знак интеграла и получить следующее выражение:

$$\tilde{\rho}_{\mu\nu}^{(1)}(t) = -\frac{1}{2\hbar} \rho_{\mu\nu}^0 \mathbf{d}_{\mu\nu} E_0(\mathbf{r}, t) e^{i\omega_{\mu\nu} t} \left[ \frac{\mathbf{e} e^{-i\Omega t}}{\omega_{\mu\nu} - \Omega} + \frac{\mathbf{e}^* e^{i\Omega t}}{\omega_{\mu\nu} + \Omega} \right]. \quad (16)$$

Когерентность (16) приводит к появлению у молекулы среднего дипольного момента, осциллирующего на несущей частоте импульса [2]:

$$\begin{aligned} \langle d_i(t) \rangle &= \text{Sp} \rho^{(1)}(t) d_i = \\ &= \frac{1}{2} \sum_{ij} \rho_{\mu\nu}^0 E_0(\mathbf{r}, t) [(\alpha_{ij})_{\mu\nu} e_j e^{-i\Omega t} + (\alpha_{ij})_{\mu\nu}^* e_j^* e^{i\Omega t}], \end{aligned} \quad (17)$$

где

$$(\alpha_{ij})_{\mu\nu} = \frac{1}{\hbar} \sum_n \left[ \frac{(d_i)_{\mu n} (d_j)_{n \nu'}}{\omega_{n0} - \Omega} + \frac{(d_j)_{\mu n} (d_i)_{n \nu'}}{\omega_{n0} + \Omega} \right] \quad (18)$$

— тензор динамической поляризуемости основного электронного состояния.

При получении (18) мы пренебрегли вкладом энергий колебаний и вращений в полную энергию, положив  $\hbar\omega_{\mu\nu}$  равным разности электронных энергий:

$$\hbar\omega_{\mu\nu} \approx E_n - E_0. \quad (19)$$

Когерентность (16) существует только на временах порядка длительности импульса и распадается после его прохождения.

Во втором порядке теории возмущений получаем для основного состояния

$$\tilde{\rho}_{\mu\nu}^{(2)}(t) = \left( -\frac{i}{\hbar} \right) \int_{-\infty}^t dt_1 [\delta \tilde{H}_{\mu\nu}(t_1) \rho_{\mu\nu}^0 - \rho_{\mu\nu}^0 \delta \tilde{H}_{\mu\nu}^*(t_1)]. \quad (20)$$

Оператор  $\delta H$  в шредингеровском представлении имеет вид

$$\begin{aligned} \delta H_{\mu\nu} = & -\frac{E_0^2(\mathbf{r}, t)}{4\hbar} \sum_n \left[ \frac{(\mathbf{d}_{\mu\nu} \cdot \mathbf{e}^*)(\mathbf{d}_{n\nu'} \cdot \mathbf{e})}{\omega_{n\nu'} - \Omega} + \frac{(\mathbf{d}_{\mu\nu} \cdot \mathbf{e})(\mathbf{d}_{n\nu'} \cdot \mathbf{e}^*)}{\omega_{n\nu'} + \Omega} + \right. \\ & \left. + \frac{(\mathbf{d}_{\mu\nu} \cdot \mathbf{e})(\mathbf{d}_{n\nu'} \cdot \mathbf{e}) e^{-i2\Omega t}}{\omega_{n\nu'} - \Omega} + \frac{(\mathbf{d}_{\mu\nu} \cdot \mathbf{e}^*)(\mathbf{d}_{n\nu'} \cdot \mathbf{e}^*) e^{i2\Omega t}}{\omega_{n\nu'} + \Omega} \right]. \end{aligned} \quad (21)$$

Два первых слагаемых в (21) описывают процессы типа вынужденного комбинационного рассеяния, а осциллирующие члены — двухфотонное поглощение и излучение [3]. В большинстве оптических задач осциллирующими членами, как правило, пренебрегают, используя приближение вращающейся волны (секулярное приближение) [4]. Отметим, что данное приближение может нарушаться для очень коротких импульсов, у которых в спектре огибающей присутствуют частоты, резонансные  $|\omega_{\mu\nu'} \pm 2\Omega|$ . При этом осцилляции не проявляются за время взаимодействия и два последних слагаемых будут иметь тот же порядок, что и члены, описывающие рассеяние света. В настоящей статье мы не будем рассматривать такие процессы, считая, что выполнено условие  $|\omega_{\mu\nu'} \pm 2\Omega| \tau \gg 1$ .

Оператор  $\delta H$  неэрмитов вследствие его построения как произведения двух одновременных операторов взаимодействия, которые в общем случае не коммутируют. Выделяя отдельно эрмитову и антиэрмитову части, можно выразить его через оператор сдвига  $\delta E$  и оператор поглощения  $\delta \Gamma$  [4, 5]:

$$\delta H = \delta E - \frac{i\hbar}{2} \delta \Gamma, \quad (22)$$

где

$$\delta E = \frac{1}{2} (\delta H + \delta H^+); \quad \delta \Gamma = \frac{i}{\hbar} (\delta H - \delta H^+). \quad (23)$$

При этом уравнение (14а) примет вид

$$i\hbar \dot{\rho}_{gg} = [\delta \tilde{E}, \rho_{gg}^0] - \frac{i\hbar}{2} \{ \delta \tilde{\Gamma}, \rho_{gg}^0 \}. \quad (24)$$

Первый член в (24) описывает унитарную эволюцию матрицы плотности, а второй — уход (приход) с основного состояния в результате двухфотонного поглощения (излучения).

В приближении, при котором отстройка частоты поля от частот электронных переходов много больше интервалов колебательно-вращательной структуры:

$$|\omega_{\mu\nu} - \omega_{\mu\nu'}| \ll |\omega_{\mu\nu} \pm \Omega|, \quad (25)$$

оператор  $\delta H$  становится эрмитовым, а оператор  $\delta \Gamma$  — равным нулю. Использование приближения (25) оправдывает сведение системы (13) к упрощенной системе (14). Из сохранения следа матрицы плотности следует, что аналогичный член прихода того же порядка должен быть опущен в уравнении (13в) для возбужденных электронных состояний.

В приближении (25) оператор  $\delta H$  сводится к известному выражению для эффективного гамильтониана, используемого в задачах оптической накачки и ориентации молекул [1, 4–6]:

$$\delta H_{\mu\nu} = -\frac{E_0^2(\mathbf{r}, t)}{4} (\alpha_{ij})_{\mu\nu} e_i^* e_j. \quad (26)$$

Для дальнейших вычислений удобно представить этот оператор в виде, отражающем его тензорную

структуру по отношению к оператору углового момента:

$$\delta H_{\mu\mu'} = -\frac{E_0^2(\mathbf{r}, t)}{4} T_{\mu\mu'}. \quad (27)$$

Здесь оператор  $T$  определяется формулой

$$T_{\mu\mu'} = \sum_{\kappa=0}^2 (-1)^\kappa \left( \alpha_{\mu\mu'}^\kappa \{ \mathbf{e}^* \otimes \mathbf{e} \}^\kappa \right), \quad (28)$$

где символ  $(\dots)$  обозначает скалярное произведение неприводимых тензоров, а символ  $\{\dots\}^\kappa$  — неприводимое тензорное произведение ранга  $\kappa$  двух неприводимых тензоров [7]. Неприводимый тензор поляризуемости имеет вид

$$\alpha_{\mu\mu'}^\kappa = \frac{1}{\hbar} \sum_n \{ \mathbf{d}_{\mu n} \otimes \mathbf{d}_{n\mu'} \}^\kappa \left[ \frac{1}{\omega_{n0} - \Omega} + \frac{(-1)^\kappa}{\omega_{n0} + \Omega} \right]. \quad (29)$$

Эффективный гамильтониан (27) описывает переходы между различными подуровнями основного электронного состояния, причем переходы с изменением колебательного состояния будут возникать лишь при учете зависимости поляризуемости от колебательных координат. Скалярная часть ( $\kappa = 0$ ) описывает переходы без изменения вращательных квантовых чисел. Антисимметричная часть ( $\kappa = 1$ ) равна нулю для молекул с невырожденным основным состоянием [2] и при взаимодействии с линейно поляризованным светом. Правила отбора по вращательным числам для симметричной части ( $\kappa = 2$ ) совпадают с правилами отбора для квадрупольных переходов.

Окончательно получаем во втором порядке следующее выражение для матрицы плотности основного состояния:

$$\tilde{\rho}_{\mu\mu'}^{(2)}(t) = -\frac{i}{4\hbar} I_{\mu\mu'}(\mathbf{r}, t) \Delta \rho_{\mu\mu'}^0 T_{\mu\mu'}, \quad (30)$$

где  $\Delta \rho_{\mu\mu}^0$  — разность равновесных заселенностей уровней  $\mu'$  и  $\mu$ :

$$\Delta \rho_{\mu\mu}^0 = \rho_{\mu\mu'}^0 - \rho_{\mu\mu}^0; \quad (31)$$

$$I_{\mu\mu'}(\mathbf{r}, t) = \int_{-\infty}^t dt_1 E_0^2(\mathbf{r}, t_1) e^{i\omega_{\mu\mu'} t_1}. \quad (32)$$

Матрица плотности  $\tilde{\rho}_{\mu\mu'}^{(2)}(t)$  описывает когерентность между подуровнями основного состояния, которая сохраняется после прохождения импульса ( $t \rightarrow \infty$ ) и оказывается пропорциональной Фурье-образу квадрата амплитуды импульса  $E_0^{(2)}(\mathbf{r}, \omega_{\mu\mu'})$ :

$$\rho_{\mu\mu'}^{(2)}(\infty) = -\frac{i}{4\hbar} E_0^{(2)}(\mathbf{r}, \omega_{\mu\mu'}) e^{i\omega_{\mu\mu'} t} \Delta \rho_{\mu\mu'}^0 T_{\mu\mu'}. \quad (33)$$

Величина  $E_0^{(2)}(\mathbf{r}, \omega_{\mu\mu'})$  играет роль резонансного множителя — поле эффективно возбуждает переходы, для которых  $\omega_{\mu\mu'} \tau \leq 1$ .

Поправка к диагональным матричным элементам в этом приближении равна нулю.

Для ее определения следует обратиться к следующим порядкам теории возмущений.

Не выписывая явно следующие поправки к  $\rho_{ge}$ , опишем кратко их смысл. Поправка второго порядка  $\rho_{ge}^{(2)}$  для центрально-симметричных сред не дает вклада в диэлектрическую восприимчивость, обусловленную дипольным током. Ее учет необходим для нахождения вклада от более высоких мультиполей тока, для которых переходы между электронными состояниями происходят без изменения четности, например вклад от квадрупольного момента. Поправка третьего порядка  $\rho_{ge}^{(3,1)}$ , происходящая от первого члена в (146), определяет кубическую восприимчивость и приводит к генерации третьей гармоники. Ее вклад в основное состояние сводится к члену, пропорциональному нерезонансной второй гиперполяризуемости ( $\gamma$ ) основного состояния. Поправка  $\rho_{ge}^{(3,2)}$  от второго члена в (146) приводит к добавке в кубическую восприимчивость, выражающуюся через квадрат поляризуемости  $\alpha$ . Все перечисленные когерентности распадаются после прохождения импульса.

Не учитывая вклад, связанный со второй гиперполяризуемостью, получим в четвертом порядке для населенностей основного состояния следующее выражение:

$$\tilde{\rho}_{\mu\mu'}^{(4)}(t) = \frac{1}{16\hbar^2} \sum_{\mu'} (I_{\mu\mu'}^{\mu'}(\mathbf{r}, t) + I_{\mu'\mu}^{\mu}(\mathbf{r}, t)) \Delta \rho_{\mu\mu'}^0 T_{\mu\mu'} T_{\mu'\mu}, \quad (34)$$

где

$$I_{\mu\mu'}^{\lambda}(\mathbf{r}, t) = \int_{-\infty}^t dt_1 E_0^2(\mathbf{r}, t_1) e^{i\omega_{\mu\mu'} t_1} \int_{-\infty}^{t_1} dt_2 E_0^2(\mathbf{r}, t_2) e^{i\omega_{\mu\mu'} t_2}. \quad (35)$$

Разлагая  $E_0^2(\mathbf{r}, t)$  в (35) в интеграл Фурье, найдем выражение для населенностей после прохождения импульса:

$$\rho_{\mu\mu}^{(4)}(\infty) = \frac{1}{16\hbar^2} \sum_{\mu'} |E_0^{(2)}(\mathbf{r}, \omega_{\mu\mu'}) T_{\mu\mu'}|^2 \Delta \rho_{\mu\mu}^0. \quad (36)$$

## 4. Потери энергии

Исходя из формулы (36), определим потери энергии поля в результате взаимодействия с молекулой. Энергия, поглощенная молекулой за время взаимодействия с полем, будет определяться выражением

$$\begin{aligned} \Delta Q(\mathbf{r}) &= \text{Sp} H_0 \rho^{(4)}(\infty) = \sum_{\mu} E_{\mu} \rho_{\mu\mu}^{(4)} = \\ &= \frac{1}{32\hbar} \sum_{\mu\mu'} \omega_{\mu\mu'} |E_0^{(2)}(\mathbf{r}, \omega_{\mu\mu'}) T_{\mu\mu'}|^2 \Delta \rho_{\mu\mu}^0. \end{aligned} \quad (37)$$

Полагая, что энергия не зависит от проекции углового момента  $m$  на ось квантования, можно

в (37) явно провести суммирование по  $m$  и получить следующее выражение:

$$\Delta Q(\mathbf{r}) = \frac{1}{32\hbar} \sum_{v_1 v_2 j_1 j_2} \sum_{\kappa=0}^2 \frac{\langle v_1 j_1 | \alpha^\kappa | v_2 j_2 \rangle^2}{2\kappa+1} \times \\ \times \left( \{ \mathbf{e}^* \otimes \mathbf{e} \}^\kappa \cdot \{ \mathbf{e}^* \otimes \mathbf{e} \}^\kappa \right)_{\omega_{v_2 j_2 v_1 j_1}} \left| E_0^{(2)}(\mathbf{r}, \omega_{v_2 j_2 v_1 j_1}) \right|^2 \Delta \rho_{v_2 j_2 v_1 j_1}^0, \quad (38)$$

где индексы  $v$  и  $j$  относятся соответственно к колебательным и вращательным состояниям основного электронного терма и по теореме Вигнера–Экарта принято

$$\langle v_1 j_1 m_1 | \alpha_q^\kappa | v_2 j_2 m_2 \rangle = \\ = (-1)^{j_1 - m_1} \begin{pmatrix} j_1 & \kappa & j_2 \\ -m_1 & q & m_2 \end{pmatrix} \langle v_1 j_1 | \alpha^\kappa | v_2 j_2 \rangle. \quad (39)$$

В качестве примера рассмотрим потери энергии при взаимодействии молекулы типа жесткого ротатора с линейно поляризованным импульсом. Предполагая, что основное состояние молекулы не вырождено и пренебрегая зависимостью поляризуемости от колебательных координат, получим в (38) вклад только от тензора второго ранга:

$$\Delta Q(\mathbf{r}) = \frac{1}{240\hbar} \sum_{jj'} \langle j | \alpha^2 | j' \rangle E_0^{(2)}(\mathbf{r}, \omega_{jj'}) \left| \omega_{jj'} \Delta \rho_{jj'}^0 \right|. \quad (40)$$

Вычисление приведенного матричного элемента  $\langle j | \alpha^2 | j' \rangle$  дает

$$\langle j | \alpha^2 | j' \rangle = \sqrt{\frac{2}{3}} \Delta \bar{\alpha} \sqrt{(2j'+1)} C_{000}^{j'2j}, \quad (41)$$

где  $\Delta \bar{\alpha} = \bar{\alpha}_{zz} - \bar{\alpha}_{xx}$  — анизотропия поляризуемости в молекулярной системе отсчета.

За счет правил отбора для коэффициентов Вигнера  $C_{000}^{j'2j}$  [8] и разности населенностей  $\Delta \rho_{jj'}^0$  в (40) суммирование производится по вращательным состояниям с  $j' = j \pm 2$ .

Проводя суммирование по  $j'$ , получим

$$\Delta Q(\mathbf{r}) = \frac{(\Delta \bar{\alpha})^2 B_e}{60\hbar} \sum_{j=0}^{\infty} (j+1)(j+2) \left| E_0^{(2)}(\mathbf{r}, \omega_{j+2,j}) \right|^2 \Delta \rho_{j,j+2}^0, \quad (42)$$

где  $B_e$  — вращательная постоянная молекулы. Для линейно поляризованного гауссовского импульса

$$E_0(\mathbf{r}, t) = E_0 \mathbf{e} e^{-(t/\tau)^2} e^{-(r_\perp/r_0)^2}. \quad (43)$$

Интегрируя по поперечному сечению пучка, найдем энергию, отнесенную к единице длины, поглощаемую средой за время взаимодействия:

$$\frac{\Delta Q}{\Delta x} = \frac{(\pi \Delta \bar{\alpha} r_0 \tau)^2 n B_e S E_0^4}{480\hbar}, \quad (44)$$

где величина  $S$  определяется суммой:

$$S = \frac{1}{Z} \sum_{j=0}^{\infty} (j+1)(j+2) \exp\{-[B_e(2j+3)\tau]^2\} \times \\ \times \{\exp[-\beta \hbar B_e j(j+1)] - \exp[-\beta \hbar B_e (j+2)(j+3)]\}. \quad (45)$$

В формуле (45) при рассмотрении молекул, содержащих одинаковые ядра, в статистической сумме  $Z$  и при суммировании по  $j$  следует, вообще говоря, учитывать кратность вырождения вращательных уровней, связанную со спинами ядер [9]. Так, например, для молекулы  $O_2$  в (45) суммирование должно производиться только по нечетным  $j$ . Для рассматриваемой далее молекулы азота  $N_2$  в пределе высоких температур ( $\hbar B_e/kT \ll 1$ ) можно пользоваться формулой (45) без изменений.

Выразив амплитуду импульса через полную энергию поля [10]:

$$E_f = \frac{c}{4\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \int_S E^2(\mathbf{r}_\perp, t) dt dS = \frac{\sqrt{2\pi}}{32} c \tau r_0^2 E_0^2,$$

получим выражение для потерь энергии:

$$\frac{\Delta Q}{\Delta x} = \frac{16\pi}{15\hbar} \left( \frac{\Delta \bar{\alpha}}{c r_0} \right)^2 n B_e S E_f^2.$$

В работе [11] изучалось поглощение фемтосекундного импульса атмосферными газами оптико-акустическим методом. Используя экспериментальные данные [11]:  $\tau = 1,14 \cdot 10^{-13}$  с,  $r_0 = 2,5 \cdot 10^{-1}$  см,  $T = 298$  К,  $n = 2,4 \cdot 10^{19}$  см $^{-3}$ ,  $E_f = 10^4$  эрг, значения  $\Delta \bar{\alpha} = 0,71 \cdot 10^{-24}$  см $^3$  [12] и  $B_e = 3,8 \cdot 10^{11}$  Гц, получим для молекулярного азота эффективный коэффициент поглощения

$$k = \frac{16\pi}{15\hbar} \left( \frac{\Delta \bar{\alpha}}{c r_0} \right)^2 n B_e S E_f = 1,65 \cdot 10^{-6} \text{ см}^{-1},$$

который по порядку величины совпадает с измеренным в эксперименте.

## Заключение

В статье рассмотрено нерезонансное взаимодействие неполярных молекул с фемтосекундным лазерным импульсом, длительность которого много меньше характерных времен движения электронов. В пренебрежении многофотонным поглощением получена матрица плотности молекулы с точностью до четвертого порядка теории возмущений и найдено выражение для потерь энергии полем.

Поскольку, как известно, матрица плотности дает наиболее полное описание состояния квантовой системы, полученные выражения могут быть использованы как входные данные для решения целого ряда задач, связанных с взаимодействием рассмотренного типа. Например, задачи о распространении лазерного импульса в среде, релаксации

молекулярной системы после прохождения импульса, об определении нелинейной восприимчивости среды, ориентации и выстраивании молекул в резонансном поле и др.

Автор выражает благодарность Ю.Н. Пономареву, Б.А. Тихомирову и А.Д. Быкову за полезные обсуждения при написании статьи.

1. *Pershan P.S., van der Ziel J.P., Malstrom L.D.* Theoretical Discussion of the Inverse Faraday Effect, Raman Scattering, and Related Phenomena // *Phys. Rev.* 1966. V. 143. N 2. P. 574–583.
2. *Берестецкий В.Б., Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П.* Квантовая электродинамика. М.: Наука, 1980. 704 с.
3. *Беленов Э.М., Исаков В.А., Назаркин А.В.* Нерезонансное взаимодействие ультракоротких электромагнитных импульсов с многоуровневыми квантовыми системами // *Квант. электрон.* 1993. Т. 20. № 11. С. 1045–1053.
4. *Happer W.* Optical Pumping // *Rev. Mod. Phys.* 1972. V. 44. N 2. P. 169–250.
5. *Happer W., Mathur B.S.* Effective Operator Formalism in Optical Pumping // *Phys. Rev.* 1967. V. 163. N. 1. P. 12–25.
6. *Seideman T.* Shaping molecular beams with intense light // *J. Chem. Phys.* 1997. V. 107. N 24. P. 10420–10429.
7. *Вариалович Д.А., Москалев А.Н., Херсонский В.К.* Квантовая теория углового момента. Л.: Наука, 1975. 439 с.
8. *Биденхарн Л., Лаук Дж.* Угловой момент в квантовой физике. Т. 1. М.: Мир, 1984. 302 с.
9. *Кубо Р.* Статистическая механика. М.: Мир, 1967. 449 с.
10. *Блохинцев Д.И.* Основы квантовой механики. СПб.: Лань, 2004. 672 с.
11. *Kirsanov A.V.* Nonlinear Absorption of Power Femtosecond Radiation by Molecular Gases and Air // XV Symposium on High Resolution Molecular Spectroscopy. Nizhni Novgorod, July, 2006. С. 38–39.
12. *Булдаков М.А.* Поляризуемость двухатомных гомоядерных молекул: функция межъядерного расстояния // *Оптика атмосф. и океана.* 2002. Т. 15. № 9. С. 829–833.

***S.R. Uogintas. Nonresonant interaction of molecules with femtosecond laser pulse.***

Nonresonant interaction of nonpolar molecules with femtosecond laser pulse is considered using the time-dependent perturbation theory. The solution for the density matrix is obtained in the fourth order of the perturbation and a general expression for the field energy losses is found. The rigid rotor model is used to numerically calculate absorption by molecular nitrogen.