

М.С. Зубова, В.П. Кочанов

О ПОЛЯРИЗАЦИОННОЙ ЗАВИСИМОСТИ КОНТУРА ЛИНИИ НАСЫЩЕННОГО МОЛЕКУЛЯРНОГО ПОГЛОЩЕНИЯ

Выведены формулы для заселенности верхнего колебательного состояния молекулы, возбуждаемой прямоугольным импульсом лазерного излучения линейной или круговой поляризации, резонансного определённому колебательно-вращательному переходу. Произведены числовые расчеты, представляющие поведение формы, полуширины и максимального поглощения контура линии в зависимости от интенсивности, длительности и поляризации импульса излучения в модели сильных деориентирующих молекулу столкновений и при отсутствии деориентации. Качественные особенности эффекта нестационарного насыщенного поглощения сопоставляются с имеющимися экспериментальными фактами.

Применение в молекулярной спектроскопии высокого разрешения мощных импульсных лазеров [1] позволяет экспериментально исследовать различные нелинейные эффекты, в том числе насыщение поглощения на слабых колебательно-вращательных (КВ) переходах молекул [2]. По сравнению с более простыми атомными системами молекулы обладают дополнительными «степенями свободы» — разветвленной структурой КВ-уровней, анизотропией поляризуемости, наличием постоянных электрических и магнитных моментов и т.д. Это приводит к появлению качественно новых особенностей в эффекте насыщения, а именно: степень насыщения колебательного перехода становится зависящей, помимо констант столкновительной релаксации, также и от относительной заселенности вращательных уровней [3–5]. Характерные особенности в спектры насыщенного поглощения на КВ-переходах привносятся нестационарностью взаимодействия импульсов лазерного излучения с молекулами [3, 4, 6]. В мощных оптических полях возникает ориентация молекул, обусловленная различными физическими механизмами [7–11], благодаря чему появляется зависимость формы линии от поляризации лазерного пучка [10, 11].

Экспериментальные исследования поляризационной зависимости контура линии проведены в [12, 2] с помощью метода лазерной оптико-акустической спектроскопии (ЛОАС) [13–15]. В частности, при измерениях контура линии поглощения на переходе $4_{-3}(000) \dots 5_{-4}(103)$ H_2O , $\lambda = 694,38$ нм, уширенного воздухом и азотом при давлениях 200 ... 400 Торр, было обнаружено, что при возрастании интенсивности излучения рубинового лазера до уровня $I = 35$ МВт/см² происходит подсадка контура примерно на 30% без изменения его ширины при измерениях в линейной поляризации, в то время как для круговой поляризации изменений контура не наблюдается. При этом в центре линии поглощение излучения с круговой поляризацией превосходило примерно на 30% поглощение излучения с линейной поляризацией. Факт отсутствия полевого уширения в условиях сильного насыщения поглощения на КВ-переходах молекул C_2H_2 и NH_3 был зарегистрирован в [16, 17] для линейной поляризации излучения с применением оптикоакустической техники эксперимента. Результаты данных экспериментов не укладываются в рамки обычных представлений об эффекте насыщения в простейшей модели двухуровневой системы и непрерывного излучения. Вместе с тем даже качественное их сопоставление с теорией, применимой к молекулам, затруднительно, поскольку имеющиеся теоретические работы либо дают описание стационарного процесса поглощения [5, 10, 11], либо вовсе не принимают во внимание поляризационный аспект задачи [3, 4, 6].

В данной статье рассматривается вопрос о характере зависимости контура линии насыщенного поглощения на колебательных переходах молекул от поляризации излучения применительно к особенностям оптико-акустического метода регистрации и проводится качественное сопоставление имеющихся экспериментальных данных с произведенными расчетами.

Анализ механизма ориентации за счет анизотропии поляризуемости молекул [7, 8] показывает, что для рассматриваемых молекул существенный эффект достигается в полях лазерного излучения с интенсивностью $I \geq 1$ ГВт/см² [18]. При меньших I данный механизм будет оказывать влияние преимущественно на сдвиг линии. Поэтому, имея в виду условия экспериментов [2, 12], где $I < 100$ МВт/см², в дальнейшем мы будем ориентироваться на непосредственное создание резонансным излучением с круговой и линейной поляризациями различного рода анизотропии в распределении заселенности уровней по проекциям полного углового момента [10, 11].

В целях достижения максимальной обозримости результатов вывод формул для контура линии произведем для случая $\tau_{\text{вр}} \ll \tau \ll \tau_{\text{VT}}$, где τ — длительность импульса излучения, полагаемого прямо-

угольным, $\tau_{вр}$ — время вращательной релаксации молекул, принимаемое одинаковым для верхнего и нижнего комбинирующих с полем колебательных состояний, τ_{VT} — время колебательно-поступательной релаксации возбужденного колебательного состояния. Как следует из аппаратной теории метода ЛОАС [13–15], для таких длительностей импульса сигнал спектрофона пропорционален заселенности верхнего колебательного состояния в момент окончания взаимодействия молекулы с излучением и учет колебательной релаксации не является необходимым при проведении относительных измерений. За основу описания динамики заселенностей молекулярных уровней энергии примем общеупотребимые балансные уравнения. Для них будем использовать приближение больших угловых моментов [11], в котором все входящие в уравнения зависящие от ориентации величины являются функциями углов, задающих направление полного углового момента молекулы. В сделанных предположениях и модели сильных вращательноупругих столкновений балансные уравнения имеют вид:

$$\begin{cases} \dot{N}_{2,1}/\gamma + N_{2,1} - S_{2,1} = \pm \kappa (n_1 - n_2)/2 \\ \dot{n}_{1,2}/\gamma + n_{1,2} - qS_{1,2} = \mp \kappa (n_1 - n_2)/2 \end{cases} \begin{cases} N_1(0) = 1, \\ n_1(0) = q, \\ N_2(0) = n_2(0) = 0; \end{cases} \quad (1)$$

$$S_{1,2} = \int d\theta' N_{1,2}(\theta') K(\theta, \theta');$$

$$\kappa = \frac{2\sigma_{погл} I}{\gamma \hbar \omega q} = \frac{1}{\gamma \Gamma} (d_{12} E/\hbar)^2 / [1 + (\Omega/\Gamma)^2], \quad \gamma = 1/\tau_{вр},$$

$$\kappa(0) \equiv \kappa_0 = I/I_{нас}, \quad d_{12} = \bar{d}_{12} f(\theta) / \sqrt{2J},$$

$$f(\theta) = \begin{cases} \cos \theta, & \Delta = \sigma = 0, \\ 1/\sqrt{2} \sin \theta, & \Delta = 0, \sigma = \pm 1 \text{ или } \Delta = \pm 1, \sigma = 0, \\ 1/2 (1 \pm \cos \theta), & \Delta \cdot \sigma = \pm 1, \end{cases}$$

где $n_{1,2}$ — заселенности соответственно нижнего и верхнего комбинирующих с полем КВ-уровней; $N_{1,2}$ — заселенности колебательных состояний; $\gamma = 1/\tau_{вр}$ — константа вращательной релаксации, считающаяся не зависящей от ориентации молекул; κ — параметр насыщения, зависящий от расстройки частоты лазерного излучения Ω ; q — относительная заселенность данных вращательных уровней, положенная одинаковой для состояний 1 и 2; Γ — скорость затухания наведенного на КВ-переходе 1–2 дипольного момента; d_{12} — матричный элемент последнего; \bar{d}_{12} — приведенный матричный элемент дипольного момента; $\sigma_{погл}$ — сечение поглощения молекулой излучения на данном переходе; ω — частота лазерного излучения; E — напряженность электрического поля световой волны; J — вращательный момент нижнего состояния; θ, θ' — углы, задающие направления угловых моментов; Δ — разность значений J для верхнего и нижнего состояний; $\sigma = 0$ отвечает линейной и $\sigma = \pm 1$ — круговой поляризации излучения. Ядро $K(\theta, \theta')$ задает степень деориентации молекул, поглощающих излучение при столкновениях. Наиболее простой вид $K(\theta, \theta')$ имеет в предельных случаях сильной деориентации (а) и полного отсутствия деориентации (б):

$$K(\theta, \theta') = \begin{cases} 1/4\pi & (a) \\ \delta(\theta - \theta') & (b). \end{cases} \quad (2)$$

Приближенными аналитическими решениями (1) для моделей ядра (2) и рассматриваемого диапазона длительностей импульсов являются

$$2 \langle N_2 \rangle = \begin{cases} 1 - (1 - \langle K_s \rangle) \exp(-\langle K_s \rangle \gamma \tau), & (a) \\ 1 - \langle (1 - K_s) \exp(-K_s \gamma \tau) \rangle, & (b) \end{cases} \quad (3)$$

$$K_s = q\kappa/(1 + \kappa);$$

$$q^{-1} \langle K_s \rangle = \begin{cases} 1 - \frac{1}{\sqrt{\kappa}} \operatorname{arctg} \sqrt{\kappa}, & \Delta \cdot \sigma = \pm 1 \text{ или } \Delta = \sigma = 0, \\ 1 - \frac{1}{\sqrt{\kappa} \sqrt{2 + \kappa}} \ln \frac{\sqrt{2 + \kappa} + \sqrt{\kappa}}{\sqrt{2 + \kappa} - \sqrt{\kappa}}, & \Delta = \pm 1, \sigma = 0 \\ & \text{или } \Delta = 0, \sigma = \pm 1. \end{cases}$$

Угловые скобки в (3) обозначают усреднение по углам ориентации. Погрешность приближения (3), как показали числовые расчеты, не превышает 1% при $\tau \geq 10\tau_{\text{вп}}$. При $\tau \rightarrow 0$, $q \ll 1$ выражение для $\langle N_2 \rangle$ (3) совпадает с формулами, полученными в [10, 11] для стационарного случая, но в иной модели релаксации, без разделения ее на колебательную и вращательную. Контур линии поглощения при этом определяется зависимостью $\langle K_s(\Omega) \rangle$.

На рис. 1–4 приведены результаты числовых расчетов с использованием формул (3), представляющие поведение формы, полуширины δ и максимальной амплитуды $N_{\text{max}} \equiv \langle N_2(\Omega = 0) \rangle$ контура линии поглощения в зависимости от параметра насыщения κ_0 , длительности импульса τ , поляризации света (линейной или круговой) и наличия или отсутствия деориентации. Полуширины δ для круговой поляризации света при поглощении в P -, R -ветвях (линейной — для Q -ветви) на 4 ... 7% меньше полуширин в случае линейной (круговой — для Q -ветви) поляризации, соответствующих тем же значениям параметров κ_0 , τ , и на рис. 2 не представлены ввиду незначительности различия.

Из анализа данных рис. 1–4 можно сделать следующие выводы, характеризующие нестационарный эффект насыщения на колебательных переходах молекул:

1. Форма линии для рассматриваемых диапазонов значений параметров κ_0 , τ , q отличается от лоренцевской не более, чем на 3 ... 5%, причем различия в 1,5 ... 2 раза больше в присутствии деориентации молекулы столкновениями.

2. Полуширина линии δ возрастает по корневому закону с ростом параметра насыщения κ_0 и тем быстрее, чем больше длительность импульса τ и фактор относительной заселенности КВ-уровней q . Аппроксимацией δ для модели сильных деориентирующих столкновений при поглощении излучения линейной поляризации в P -, R -ветвях является формула

$$\delta = \frac{1}{4} \gamma (7 + 2q\gamma\tau) \sqrt{1 + \kappa_0}, \quad \gamma\tau \geq 10. \quad (4)$$

3. Поглощение линейно поляризованного излучения в P - и R -ветвях всегда больше, чем излучения с круговой поляризацией, и наоборот — в Q -ветви.

Максимальное относительное различие η в поглощении излучения с линейной и круговой поляризациями наблюдается при $\kappa_0 = 1 \dots 5$ и составляет около 20%. Оно уменьшается с увеличением длительности импульса при наличии дезориентации и незначительно возрастает при ее отсутствии.

4. В соответствии с п. 3 степень насыщения колебательного перехода, понимаемая как мера приближения N_{max} к предельному значению $\langle N_2 \rangle = 1/2$, больше для поглощения излучения линейной поляризации в P -, R -ветвях (круговой — в Q -ветви), чем круговой (линейной — в Q -ветви). Различия в степенях насыщения уменьшается при увеличении длительности импульса и подключении дезориентации.

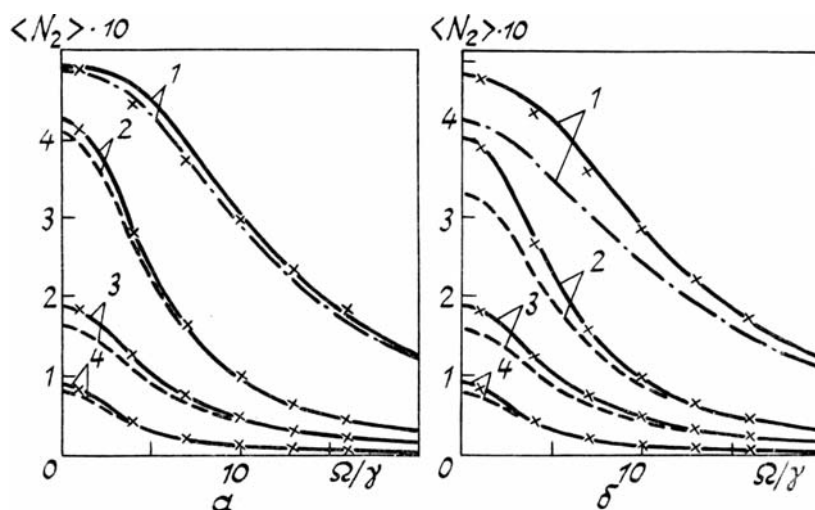


Рис. 1. Форма контура линии насыщенного поглощения $\langle N_2(\Omega) \rangle$ (3) в модели сильных деориентирующих столкновений (а) и при отсутствии деориентации (б); сплошные кривые отвечают линейной поляризации в P -, R -ветвях (круговой — в Q -ветви), пунктирные — круговой поляризации в P -, R -ветвях (линейной — в Q -ветви); $\gamma\tau = 400$ (кривые 1, 2), 40 (3, 4); $\kappa_0 = 5$ (1, 3), 1 (2, 4); $q = 0,02$; \times — форма лоренцевского контура, подогнанного к кривым с линейной поляризацией в P -, R -ветвях по максимуму и полуширине на полувысоте

Сопоставим качественные особенности проявлений эффекта насыщения, в том числе поляризации-

онной зависимости контура линии, следующие из рассматриваемого механизма, с единственными к настоящему времени экспериментами [12, 2], выполненными с помощью метода ЛОАС. Приближения, принятые в проведенных расчетах, соответствуют условиям данных экспериментов. Отсутствие пологого уширения линии в измерениях вполне объясняется малым значением параметра насыщения, по оценкам, основанным на данных [19] относительно силы линии и параметров столкновительного уширения, составляющим $\kappa_0 \approx 2 \cdot 10^{-4}$. Оценим величину произведения $q\gamma\tau$, которое согласно (4) также может повлиять на ширину линии. Фактор q для рассматриваемого перехода рассчитан в [6] и равен $q = 5,8 \cdot 10^{-3}$. Длительность импульса τ в измерениях не превышала 50 нс, а константа γ при давлении буферного газа (азота) 270 Торр составляет $\gamma \approx 3,0 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$ [20]. Следовательно, произведение $q\gamma\tau \approx 8,7 \cdot 10^{-2} \ll 1$ и не может заметно сказаться в уширении линии.

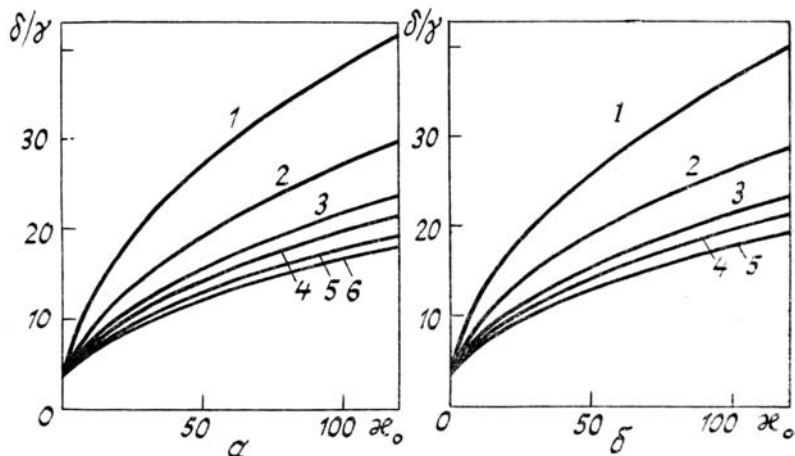


Рис. 2. Полуширина контура на полувысоте δ в зависимости от параметра насыщения κ_0 для линейной поляризации в P -, R -ветвях при длительностях импульса $\gamma\tau = 200$ (кривая 1), 100 (2), 50 (3), 30 (4), 10 (5) в случае сильных деориентирующих столкновений (а) и при отсутствии деориентации (б); кривая 6 (а) представляет полуширину контура $\langle K_s(\Omega) \rangle$ (3) в модели релаксации [10, 11] для непрерывного излучения и линейной поляризации в P -, R -ветвях; $q = 0,02$

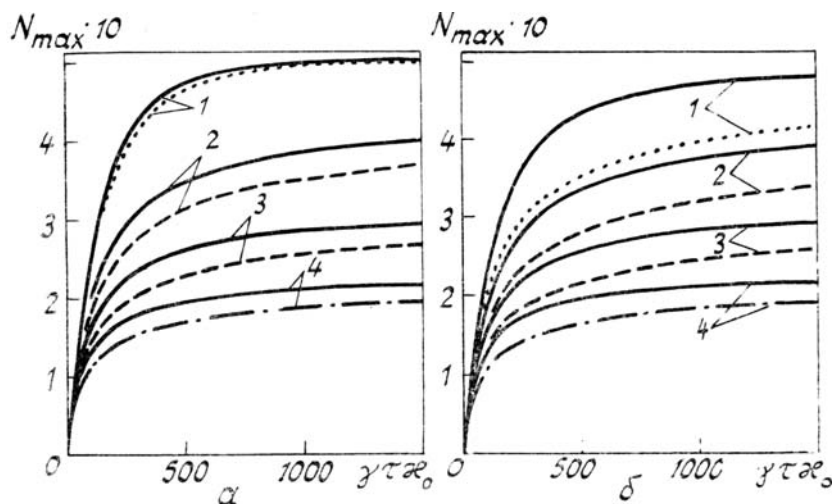


Рис. 3. Величина поглощения в центре линии $N_{\max} = \langle N_2(\Omega = 0) \rangle$ в зависимости от произведения $\gamma\tau\kappa_0$, пропорционального энергии импульса, для сильных деориентирующих столкновений (а) и при отсутствии столкновительной деориентации (б); сплошные кривые — линейная поляризация в P -, R -ветвях (круговая — в Q -ветви), пунктир — круговая поляризация в P -, R -ветвях (линейная — в Q -ветви); $\gamma\tau = 1000$ (кривая 1), 100 (2), 50 (3), 30 (4); $q = 0,02$

Наблюдаемое уменьшение поглощения при возрастании интенсивности линейно поляризованного излучения при отсутствии изменений в контуре в случае круговой поляризации качественно согласуется с выводом 4.

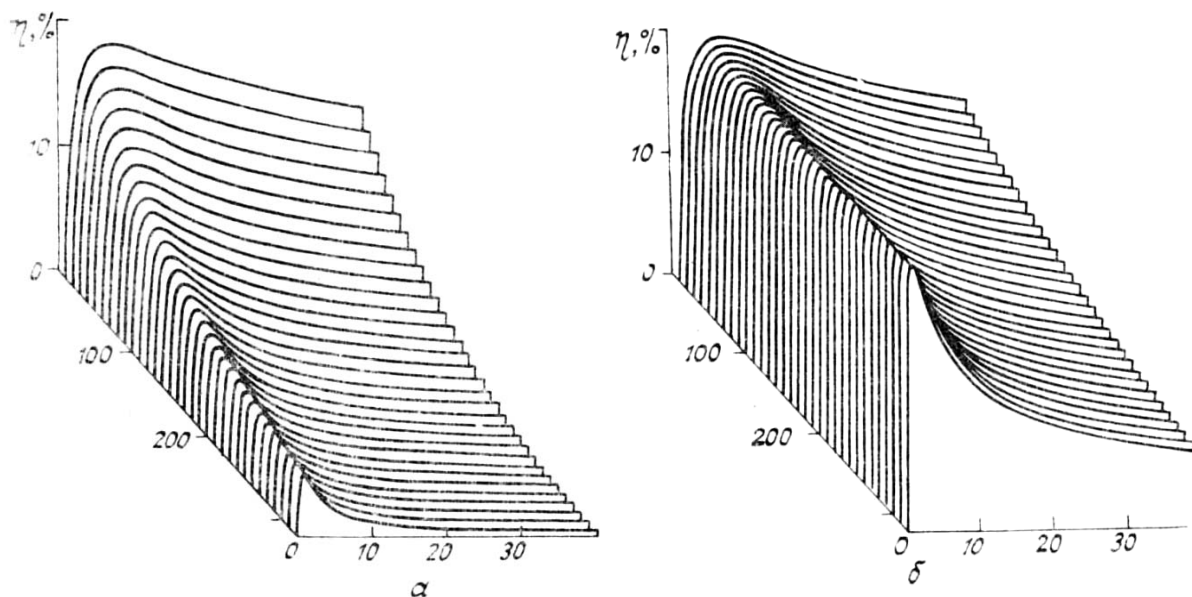


Рис. 4. Относительная разность η (в %) величины поглощения в центре линии для линейной и круговой поляризаций в P -, R -ветвях (наоборот — в Q -ветви) в зависимости от длительности импульса τ и параметра насыщения α_0 — модель сильных дезориентирующих столкновений, δ — отсутствие дезориентации; $q = 0,02$

С другой стороны, весьма малая степень насыщения поглощения, реализованная в эксперименте, практически полностью нивелирует поляризационную зависимость контура линии, простирающуюся из рассматриваемого механизма. По той же причине не должна наблюдаться и подсадка контура, связанная с насыщением поглощения.

Кроме того, сильное следствие теории (вывод 3) находится в противоречии с измерениями, в которых было зарегистрировано поглощение излучения с круговой поляризацией в P -ветви примерно на 25% большее, чем для линейной поляризации.

Таким образом, вся совокупность экспериментальных фактор [12, 2] для своего объяснения, очевидно, требует привлечения иных физических механизмов, проявляющихся при меньших интенсивностях излучения, чем нестационарный эффект насыщения в молекулярных системах.

1. Кочанов В. П., Лопасов В. П. // Спектральные проявления межмолекулярных взаимодействий в газах / Под ред. Ю. С. Макушкина. Новосибирск: Наука. Сиб. отд-е, 1982. С. 142–172.
2. Агеев Б. Г., Пономарев Ю. Н., Тихомиров Б. А. Нелинейная оптикоакустическая спектроскопия молекулярных газов. Новосибирск: Наука. Сиб. отд-е, 1987. 128 с.
3. Летохов В. С., Макаров А. А. // ЖЭТФ. 1972. Т. 63. Вып. 6 (12). С. 2064–2076.
4. Летохов В. С., Макаров А. А., Рябов Е. А. // Докл. АН СССР. 1973. Т. 212. № 1. С. 75–78.
5. Папуловский В. Ф. // Оптика и спектроскопия. 1974. Т. 37. Вып. 2. С. 246–249.
6. Кочанов В. П. // Оптика атмосферы. 1990. Т. 3. № 9. С. 988–994.
7. Зон Б. А., Кацнельсон Б. Г. // ЖЭТФ. 1975. Т. 69. Вып. 4. С. 1166–1178.
8. Витлина Р. З., Чаплик А. В. // ЖЭТФ. 1976. Т. 70. Вып. 6. С. 2127–2132.
9. Шалагин А. М. // Письма в ЖЭТФ. 1979. Т. 30. Вып. 6. С. 330–333.
10. Алексеев В. А., Малюгин А. В. // ЖЭТФ. 1978. Т. 74. Вып. 3. С. 911–923.
11. Насыров К. А., Шалагин А. М. // ЖЭТФ. 1982. Т. 83. Вып. 5(11). С. 1685–1697.
12. Лопасов В. П., Пономарев Ю. Н., Тихомиров Б. А. // Квантовая электроника. 1982. Т. 9. № 8. С. 1724–1727.
13. Жаров В. П. Оптико-акустический метод в лазерной спектроскопии // Новые методы спектроскопии. Новосибирск: Наука. Сиб. отд-е, 1982. С. 126–202.
14. Жаров В. П., Летохов В. С. Лазерная оптико-акустическая спектроскопия. М.: Наука, 1984. 320 с.
15. Антипов А. Б., Капитанов В. А., Пономарев Ю. Н., Сапожникова В. А. Оптико-акустический метод в лазерной спектроскопии молекулярных газов. Новосибирск: Наука. Сиб. отд-е, 1984. 128 с.
16. Князев И. Н., Саркисян А. А. // Докл. на VII Вавиловской конференции по нелинейной оптике. Новосибирск, 26–28 июля 1984 г.
17. Саркисян А. А. Дис. канд. физ.-мат. наук. — М. о. Троицк, ИС АН, 1988. 154 с.
18. Кочанов В. П., Лопасов В. П., Пономарев Ю. Н., Тихомиров Б. А. // Тез. докл. на IV Всесоюзном симпозиуме по мол. спектроскопии высокого и сверхвысокого разрешения. Томск: ИОА СО АН СССР, 1978. С. 212–215.
19. Тырышкин И. С. Автореф. дис. канд. физ.-мат. наук. Томск, 1983. 19 с.
20. Bass H. E., Keeton R. G., Williams. // J. Acoust. Soc. Amer. 1976. Vol. 60. № 9. P. 74–77.

M. S. Zubova, V. P. Kochanov. On the Polarisation Behavior of a Saturated Molecular Absorption Line Contour.

Formulas are derived in the paper for population density of the upper vibrational state of a molecule excited by a rectangular laser pulse with a linear or circular polarization of radiation, the frequency of the latter being in resonance with a vibrational rotational transition. Numerical calculations have been made to reveal the dependences of line shape, FWHM and of the absorption of maximum of the contour on the pulse intensity, duration and polarization using the models with strong disorienting collisions and without such collisions. Qualitative peculiarities of nonstationary absorption saturation effect are compared with the experimental results.