

УДК 535.325, 535.375.56

# Нелинейный показатель преломления атмосферных газов, индуцированный вынужденным комбинационным рассеянием фемтосекундного импульса на вращательных переходах молекул

Ю.Н. Пономарев, С.Р. Уогинтас\*

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

Поступила в редакцию 15.04.2013 г.

В рамках формализма матрицы плотности получены выражения для нестационарной диэлектрической восприимчивости третьего порядка и соответствующего ей показателя преломления, связанных с вынужденным комбинационным рассеянием нерезонансного фемтосекундного импульса на вращательных переходах молекул. В явном виде показаны анизотропия и временная инерционность отклика ядерной подсистемы молекулы на поле импульса. Вычисленные средние значения показателя преломления  $n_2$  для молекулярных азота ( $2 \cdot 10^{-19}$  см<sup>2</sup>/Вт) и кислорода ( $4 \cdot 10^{-19}$  см<sup>2</sup>/Вт) согласуются с имеющимися в литературе данными.

*Ключевые слова:* фемтосекундные импульсы, нерезонансное взаимодействие, молекулы; femtosecond pulses, nonresonant interaction, molecules.

## Введение

Распространение фемтосекундного лазерного импульса тераваттной мощности в атмосфере представляет собой нелинейный процесс взаимодействия света с веществом. Помимо нелинейности существенной особенностью такого взаимодействия в сравнении с более длинными лазерными импульсами является его нестационарность. Длительность фемтосекундного импульса ( $10^{-13}$ – $10^{-14}$  с) такова, что при нормальных условиях атмосферы взаимодействие с молекулами происходит на временах, короче всех имеющихся времен релаксации и короче или сравнимых с частотами вращательных и колебательных переходов. В результате, по пути распространения импульса среда неадиабатически переходит в термодинамически неравновесное состояние, которое может сложным образом зависеть от времени и формы импульса. Как следствие, зависящими от времени становятся и все оптические характеристики среды, такие как восприимчивость, показатель преломления и др., которые в конечном итоге и обуславливают специфику распространения фемтосекундного импульса в среде [1]. Определение нестационарного отклика среды требует решения соответствующих квантово-механических уравнений движения. Наиболее полно и последовательно данную программу можно выполнить, используя формализм матрицы плотности [2, 3].

В работах авторов [4, 5] в рамках теории матрицы плотности была предложена модель для описания нерезонансного взаимодействия центрально-симметричных молекул с фемтосекундным импульсом и получено выражение для энергии, поглощаемой атмосферными газами вследствие вынужденного комбинационного рассеяния на вращательных состояниях молекул. В работе [6] было рассмотрено рэлеевское рассеяние фемтосекундного импульса в атмосфере.

В настоящей работе с использованием предложенной ранее модели получены выражения для диэлектрической восприимчивости и показателя преломления, связанные с когерентным возбуждением вращательных состояний молекул атмосферы нерезонансным фемтосекундным импульсом [7].

## 1. Уравнения движения и эффективный гамильтониан

Пусть молекула взаимодействует с нерезонансным фемтосекундным импульсом. Нерезонансность взаимодействия понимается в смысле больших величин отстройки несущей частоты импульса  $\Omega$  от частот межэлектронных переходов  $\omega_{mm'}$  по сравнению с характерной длительностью импульса  $\tau$

$$|\omega_{mm'} \pm \Omega| \tau \gg 1. \quad (1)$$

Данное условие позволяет рассматривать огибающую импульса как медленно меняющуюся функцию времени и использовать приближение медленно

\* Юрий Николаевич Пономарев (yuron@iao.ru); Сергей Ромуальдович Уогинтас (uogintas@mail.ru)

меняющихся амплитуд [1]. В отсутствие резонанса можно пренебречь заселенностью возбужденных электронных состояний, а также всеми релаксационными процессами, поскольку во временном масштабе они являются «замороженными» по сравнению с длительностью фемтосекундного импульса  $\tau$ . Уравнения движения на матрицу плотности  $\tilde{\rho}(t)$  молекулярной системы в этом случае могут быть сведены к следующей системе уравнений ( $\hbar = 1$ ):

$$i\dot{\tilde{\rho}}_{gg}(t) = \delta\tilde{H}_g(t)\tilde{\rho}_{gg}(t) - \tilde{\rho}_{gg}(t)\delta\tilde{H}_g^+(t), \quad (2)$$

$$\tilde{\rho}_{eg}(t) = -i \int_{-\infty}^t dt' U_e^c(t, t') \tilde{V}_{eg}(t') \tilde{\rho}_{gg}(t'). \quad (3)$$

Здесь и далее индексы  $g$  и  $e$  относятся соответственно к основному и возбужденным электронным состояниям. Для оператора  $A$  запись

$$A_{ij} = P_i A P_j, \quad i, j = g, e, \quad (4)$$

означает взятие его в обкладках из операторов проектирования на основное и возбужденные электронные состояния:

$$P_g = \sum_{\mu} |\mu\rangle\langle\mu|, \quad P_e = \sum_n |n\rangle\langle n|. \quad (5)$$

Тильда над операторами означает запись в представлении взаимодействия относительно гамильтониана свободной молекулы  $H_0$ :

$$\tilde{A}(t) = \exp(iH_0 t) A \exp(-iH_0 t); \quad (6)$$

$U_e^c(t, t')$  – хронологическая экспонента [8, 9];

$$U_e^c(t, t') = T \exp\left[-i \int_{t'}^t dt_1 \tilde{V}_{ee}(t_1)\right]; \quad (7)$$

$V(t)$  – оператор взаимодействия с полем, который в дипольном приближении имеет вид

$$V(t) = -\mathbf{d}\mathbf{E}(t); \quad (8)$$

$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$  – вектор напряженности электрического поля импульса:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \frac{E_0(\mathbf{r}, t)}{2} [\mathbf{e}e^{i\Omega t} + \mathbf{e}^*e^{-i\Omega t}], \quad (9)$$

$\mathbf{e}$  – комплексный вектор поляризации ( $\mathbf{e}^* \cdot \mathbf{e} = 1$ );  $E_0(\mathbf{r}, t)$  – огибающая импульса.

Уравнение (2) описывает медленную эволюцию матрицы плотности  $\rho_{gg}(t)$  основного электронного состояния, определяемую эффективным гамильтонианом

$$\delta\tilde{H}_g(t) = -i \int_{-\infty}^t dt' \tilde{V}_{ge}(t') U_e^c(t, t') \tilde{V}_{eg}(t'). \quad (10)$$

Данное уравнение является замкнутым относительно  $\rho_{gg}(t)$ , однако не описывает унитарную эволюцию с сохранением следа матрицы плотности, по-

скольку содержит распад основного состояния за счет поглощения в возбужденные электронные состояния. В приближении, при котором величина отстройки много больше структуры электронных состояний [10]:

$$|\omega_{ng} - \omega_{n'g}| \ll |\omega_{n'g} - \Omega|, \quad (11)$$

эффективный гамильтониан (10) становится эрмитовым оператором и может быть записан в виде

$$\delta H_{\mu\mu'} = -\frac{E_0^2(\mathbf{r}, t)}{4} T_{\mu\mu'}, \quad (12)$$

где

$$T_{\mu\mu'} = \sum_{\kappa=0}^2 (-1)^\kappa \left( \alpha_{\mu\mu'}^\kappa \cdot \{\mathbf{e}^* \otimes \mathbf{e}\}^\kappa \right). \quad (13)$$

Символ  $(\dots)$  обозначает скалярное произведение двух неприводимых тензоров, а символ  $\{\dots \otimes \dots\}^\kappa$  – неприводимое произведение ранга  $\kappa$  двух неприводимых тензоров [11]. Неприводимый тензор поляризуемости основного электронного состояния ранга  $\kappa$  имеет вид

$$\alpha_{\mu\mu'}^\kappa = \sum_n \{ \mathbf{d}_{\mu n} \otimes \mathbf{d}_{n\mu'} \}^\kappa \left[ \frac{1}{\omega_{n0} - \Omega} + \frac{(-1)^\kappa}{\omega_{n0} + \Omega} \right]. \quad (14)$$

При получении (14) мы пренебрегли вкладом вращений и колебаний в энергию основного электронного термина. Уравнение (3) представляет собой решение для когерентностей между основным и возбужденными электронными состояниями. Когерентности являются быстрой частью подсистемы, изменяются на частотах поля, и их источником служит матрица плотности основного состояния. Для неполярных молекул, рассматриваемых нами, у которых дипольные переходы в фиксированном электронном состоянии запрещены правилом отбора по четности, когерентности определяют поляризуемость среды (средний дипольный момент) и, соответственно, все оптические характеристики, связанные с дипольным откликом среды.

Уравнение (2) с гамильтонианом (12) будем решать методом итераций, выбирая в качестве начального условия термодинамически равновесную матрицу плотности:

$$\rho^0(-\infty) \equiv \rho^0 = \frac{1}{Z} \exp(-\beta H_0), \quad \beta = 1/k_B T. \quad (15)$$

При нормальных температурах  $T$  возбужденные электронные состояния практически не заселены. Полагая также, что длительность импульса много больше характерных времен колебаний таким образом, что колебания эффективно не возбуждаются, мы ограничимся ниже рассмотрением вклада только от вращательных состояний основного электронного термина.

## 2. Матрица плотности

Для получения искомой матрицы плотности достаточно ограничиться вкладом, пропорциональным первой и третьей степеням напряженности поля. При этом вклад от  $U_e^c(t, t')$  в (3), который описывает безынерционный электронный эффект Керра и генерацию третьей гармоники, в данной работе мы рассматривать не будем. Вклад первого порядка по полю получается из (3) после подстановки начальной матрицы плотности

$$\rho_{\mu\mu'}^{(1)}(t) = \frac{\rho_{\mu\mu}^0 E_0(\mathbf{r}, t)}{2} \left[ \frac{(\mathbf{d}_{\mu\mu} \cdot \mathbf{e})}{\omega_{\mu\mu} - \Omega} e^{i\Omega t} + \frac{(\mathbf{d}_{\mu\mu} \cdot \mathbf{e}^*)}{\omega_{\mu\mu} + \Omega} e^{i\Omega t} \right]. \quad (16)$$

Матрица  $\rho_{\mu\mu'}^{(1)}(t)$  описывает процессы, линейные по полю, ее временная зависимость мгновенно следует за изменением поля и обращается в нуль после прохождения импульса. Вклад второго порядка вычисляется из (2) с равновесной матрицей плотности и имеет вид

$$\rho_{\mu\mu'}^{(2)}(t) = -\frac{i}{4} \Delta\rho_{\mu\mu'}^0 T_{\mu\mu'} I_{\mu\mu'}(\mathbf{r}, t), \quad (17)$$

где  $\Delta\rho_{\mu\mu'}^0 = \rho_{\mu\mu}^0 - \rho_{\mu'\mu'}^0$  — разность равновесных заселенностей;

$$I_{\mu\mu'}(\mathbf{r}, t) = \int_0^\infty dt_1 E_0^2(\mathbf{r}, t - t_1) e^{-i\omega_{\mu\mu'} t_1}. \quad (18)$$

Матрица  $\rho_{\mu\mu'}^{(2)}(t)$  запаздывает по времени от поля импульса и описывает когерентную смесь вращательных состояний. После прохождения импульса данный вклад не исчезает и определяет периодическую по времени выстроенность молекулы [12].

Вклад третьего порядка получается подстановкой (17) в уравнение (3):

$$\rho_{\mu\mu'}^{(3)}(t) = \frac{-iE_0(\mathbf{r}, t)}{8} \sum_{\mu_1} \left[ \frac{(\mathbf{d}_{\mu\mu_1} \cdot \mathbf{e})}{\omega_{\mu\mu_1} - \Omega} e^{-i\Omega t} + \frac{(\mathbf{d}_{\mu\mu_1} \cdot \mathbf{e}^*)}{\omega_{\mu\mu_1} + \Omega} e^{i\Omega t} \right] \times \Delta\rho_{\mu\mu_1}^0 T_{\mu\mu_1} I_{\mu\mu_1}(\mathbf{r}, t). \quad (19)$$

Матрица плотности  $\rho_{\mu\mu'}^{(3)}(t)$  описывает инерционный отклик ядерной подсистемы молекулы на действие поля импульса и приводит к эффективной диэлектрической восприимчивости, зависящей от времени. После прохождения импульса данный вклад обращается в нуль.

## 3. Диэлектрическая восприимчивость и показатель преломления

Ограничимся рассмотрением центральносимметричных двухатомных молекул. Вычисляя с помощью (16) и (19) средний дипольный момент единицы объема среды, найдем

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}, t) = \left( \chi^{(1)} + \chi^{(3)}(\mathbf{r}, t) E_0^2 \right) \mathbf{E}(\mathbf{r}, t). \quad (20)$$

Диэлектрическая восприимчивость первого порядка  $\chi^{(1)}$  есть изотропный тензор

$$\chi^{(1)} = \frac{4\pi N S p \alpha}{3}, \quad (21)$$

где  $N$  — концентрация молекул;  $S p \alpha = \alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}$  — след матрицы поляризуемости основного электронного состояния. Из (21) получаем выражение для линейного показателя преломления

$$n_0 = \sqrt{1 + \frac{4\pi N S p \alpha}{3}}. \quad (22)$$

Диэлектрическая восприимчивость третьего порядка имеет вид

$$\chi^{(3)}(\mathbf{r}, t) = \int_0^\infty dt_1 a^2(\mathbf{r}, t - t_1) R(t_1) [1 - (3/2)(\mathbf{e}^* \otimes \mathbf{e} + \mathbf{e} \otimes \mathbf{e}^*)], \quad (23)$$

где  $R(t)$  — функция вращательного рамановского отклика [7, 13]:

$$R(t) = \frac{N(\Delta\alpha)^2}{30\hbar} \sum_{J=0}^\infty \frac{g_J(J+1)(J+2)\Delta\rho_{J+2,J}^0}{(2J+3)} \sin[B_e(4J+6)t]. \quad (24)$$

Здесь  $\Delta\alpha = \alpha_{zz} - \alpha_{xx}$  — анизотропия электронной поляризуемости;  $g_J$  — вырождение вращательного уровня  $J$ , связанное со спином ядер;  $B_e$  — вращательная постоянная молекулы в единицах угловой частоты; огибающую импульса представили в виде

$$E_0(\mathbf{r}, t) = E_0 a(\mathbf{r}, t). \quad (25)$$

Учитывая малость поправки третьего порядка, найдем выражение для полного коэффициента преломления

$$\eta = n_0 \sqrt{1 + 4\pi\chi^{(3)} E_0^2 / n_0} \approx n_0 + n_2 I_0, \quad (26)$$

где  $I_0 = c/(8\pi)E_0^2$  и

$$n_2(\mathbf{r}, t) = n_2(\mathbf{r}, t) [1 - (3/2)(\mathbf{e}^* \otimes \mathbf{e} + \mathbf{e} \otimes \mathbf{e}^*)]; \quad (27)$$

$\mathbf{e}^* \otimes \mathbf{e}$  — декартово произведение векторов поляризации;

$$n_2(\mathbf{r}, t) = \frac{8\pi^2 N (\Delta\alpha)^2}{15\hbar c n_0} S(\mathbf{r}, t), \quad (28)$$

$$S(\mathbf{r}, t) = \sum_{J=0}^\infty \frac{g_J(J+1)(J+2)\Delta\rho_{J+2,J}^0}{(2J+3)} \times \int_0^\infty dt_1 a^2(\mathbf{r}, t - t_1) \sin[B_e(4J+6)t_1]. \quad (29)$$

Из (28) видно, что показатель преломления, индуцированный вынужденным комбинационным рассеянием на вращательных состояниях молекулы,

зависит от анизотропии электронной поляризуемости основного состояния и поэтому равен нулю для сферических молекул и атомарных газов. Формула (27) показывает, что  $n_2$  является симметричным тензором с нулевым следом. Для света линейной и круговой поляризации этот показатель соответствует анизотропной оптике одноосного кристалла с главной оптической осью, направленной соответственно вдоль вектора напряженности в первом случае и вдоль направления распространения – во втором. Эллиптически поляризованный свет приводит к общему случаю двухосного кристалла. Пространственная зависимость  $n_2$  повторяет пространственный профиль интенсивности, временная же зависимость представляет собой запаздывающую функцию от ее временного профиля.

Вычислим  $n_2$  для случая линейно поляризованного вдоль оси  $x$  гауссовского импульса  $a^2(t) = \exp[-(t/\tau)^2]$  на оси распространения, которую примем за ось  $z$  лабораторной системы отсчета. В этом случае

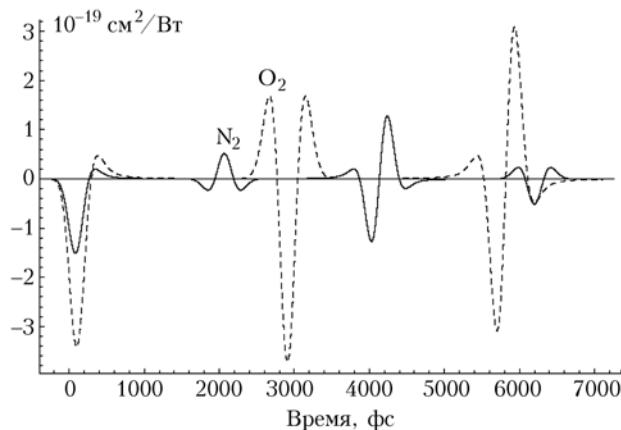
$$n_{2xx} = -2n_2, \quad n_{2yy} = n_{2zz} = n_2, \quad (30)$$

$$n_2(t) = \frac{4\pi^{5/2}N(\Delta\alpha)^2\tau}{15\hbar cn_0} S_{gs}(t), \quad (31)$$

$$S_{gs}(t) = \sum_{J=0}^{\infty} \frac{g_J(J+1)(J+2)\Delta\rho_{J+2,J}^0}{(2J+3)} \exp\left[-\frac{(\Omega_{J+2,J}\tau)^2}{4}\right] \times \\ \times \left[ \sin\Omega_{J+2,J}t + \text{Im}\left[\text{erf}\left(\frac{t}{\tau} + i\frac{\Omega_{J+2,J}\tau}{2}\right) e^{i\Omega_{J+2,J}t}\right] \right], \quad (32)$$

$$\Omega_{J+2,J} = B_e(4J+6). \quad (33)$$

На рисунке показаны графики временной зависимости коэффициентов  $n_2$  для молекулярных азота и кислорода.



Зависимость от времени коэффициента  $n_2$  для  $N_2$  и  $O_2$  при  $\tau = 120$  фс,  $T = 293$  К и  $p = 10^5$  Па

При вычислении были использованы данные для статической поляризуемости молекул из [14].

Численно  $n_2$  можно характеризовать его средним значением за время действия поля импульса

$$\bar{n}_2 = \frac{1}{\tau} \int_{-\tau/2}^{\tau/2} n_2(t) dt. \quad (34)$$

Получаем в результате  $\bar{n}_{2xx} = 2 \cdot 10^{-19}$  см<sup>2</sup>/Вт для азота,  $\bar{n}_{2xx} = 4 \cdot 10^{-19}$  см<sup>2</sup>/Вт для кислорода и для воздуха (0,8N<sub>2</sub> + 0,2O<sub>2</sub>)  $\bar{n}_{2xx} = 2,4 \cdot 10^{-19}$  см<sup>2</sup>/Вт, что находится в соответствии с работами других авторов [7].

## Заключение

В рамках формализма матрицы плотности были получены выражения для диэлектрической восприимчивости третьего порядка  $\chi^{(3)}(\mathbf{r}, t)$  (23) и индекса преломления  $n_2(\mathbf{r}, t)$  (27), связанных с вынужденным рассеянием фемтосекундного лазерного импульса на вращательных переходах двухатомных молекул. Полученный нелинейный отклик среды является анизотропным в пространстве и нестационарным во времени. Его пространственная анизотропия определяется поляризацией поля, а нестационарность – синус-преобразованием Фурье от запаздывающей функции квадрата амплитуды огибающей импульса (29), которое выделяет из спектра огибающей импульса частоты, резонансные частотам вращательных переходов  $B_e(4J+6)$ .

Работа выполнена по Программе фундаментальных исследований Президиума РАН № 13, проект «Распространение высокоэнергетичного лазерного излучения в атмосфере».

1. Гейнц Ю.Э., Ионин А.А., Землянов А.А., Кудряшов С.И., Селезнев Л.В., Ситицын Д.В., Сунчугашева Е.С. Особенности фокусированного распространения мощных лазерных импульсов фемтосекундной длительности в воздухе при пониженном давлении // Оптика атмосф. и океана. 2012. Т. 25, № 1. С. 18–25.
2. Апанасевич П.А. Основы теории взаимодействия света с веществом. Минск: Наука и техника, 1977. 496 с.
3. Mukamel S. Principles of Nonlinear Optical Spectroscopy. New York: Oxford University Press, 1995. 544 p.
4. Уогинтас С.Р. Нерезонансное взаимодействие молекул с фемтосекундным лазерным импульсом // Оптика атмосф. и океана. 2008. Т. 21, № 9. С. 803–808.
5. Ponomarev Y.N., Uogintas S.R. Nonresonant interaction of femtosecond laser pulse with centrosymmetric molecules // Opt. Commun. 2010. V. 283, N 4. P. 591–594.
6. Пономарев Ю.Н., Уогинтас С.Р. Рэлеевское рассеяние фемтосекундного лазерного импульса // Оптика атмосф. и океана. 2011. Т. 24, № 3. С. 182–184.
7. Nibbering E.T.J.G., Grillon M.A.F., Prade B.S., Mysyrowicz A. Determination of the inertial contribution to the nonlinear refractive index of air, N<sub>2</sub>, and O<sub>2</sub> by use of unfocused high-intensity femtosecond laser pulses // J. Opt. Soc. Amer. B. 1997. V. 14, N 3. P. 650–660.
8. Швебер С. Введение в релятивистскую квантовую теорию поля. М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1963. 843 с.

9. *Pried H.M.* Green's Functions and Ordered Exponentials. Cambridge: Cambridge University Press, 2002. 368 p.
10. *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.
11. *Варшолович Д.А., Москалев А.Н., Херсонский В.К.* Квантовая теория углового момента. Л.: Наука, 1975. 439 с.
12. *Stapelfeldt H., Seideman T.* Colloquium: Aligning molecules with strong laser pulses // *Rev. Mod. Phys.* 2003. V. 75, N 2. P. 543–557.
13. *Zheltikov A.M.* Raman response function of atmospheric air // *Opt. Lett.* 2007. V. 32, N 14. P. 2052–2054.
14. *Булдаков М.А.* Поляризуемость двухатомных гомоядерных молекул: функция межъядерного расстояния // *Оптика атмосф. и океана.* 2002. Т. 15, № 9. С. 829–833.

*Yu.N. Ponomarev, S.R. Uogintas.* **Nonlinear refractive index of atmospheric gases induced by raman scattering of femtosecond pulse on molecular rotational transitions.**

Within the density matrix framework, we obtained an expression for the transient third-order susceptibility and relating refractive index induced by stimulated Raman scattering of femtosecond pulse on molecular rotational transitions. It is explicitly shown that the nuclear sub-system response to the pulse field is anisotropic and delayed in time. Calculated average values of the refractive index  $n_2$  for molecular nitrogen ( $2 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2/\text{W}$ ) and oxygen ( $4 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2/\text{W}$ ) agree with those available in literature.