

СПЕКТРОСКОПИЯ АТМОСФЕРНЫХ ГАЗОВ

С.В. Иванов, В.Я. Панченко

**БЕССТОЛКНОВИТЕЛЬНОЕ ЛАЗЕРНОЕ ВОЗБУЖДЕНИЕ
МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ ПЕРЕХОДОВ
СО СЛОЖНОЙ ВРАЩАТЕЛЬНОЙ СТРУКТУРОЙ**

Аналитически исследуется бесстолкновительное возбуждение колебательных переходов молекул типа слегка асимметричного волчка в поле спектрально ограниченного лазерного импульса. В рамках уравнения Шредингера для амплитуд вероятности колебательно-вращательных состояний и статистического описания сложной структуры спектра молекулярных полос поглощения получены формулы для вероятности колебательного фотовозбуждения. Показано существование трех режимов взаимодействия молекул с полем, различающихся зависимостью вероятности возбуждения от интенсивности излучения. Проведено сравнение эффективности возбуждения молекул озона в столкновительных и бесстолкновительных условиях.

При распространении в воздухе коротких импульсов света условия взаимодействия излучения с молекулами могут оказаться бесстолкновительными. Так, уже при атмосферном давлении среднее время между газокинетическими столкновениями молекул воздуха больше длительности лазерных импульсов пикосекундного диапазона. Бесстолкновительному взаимодействию лазерного инфракрасного (ИК) излучения с молекулами посвящено большое количество работ, касающихся в основном многофотонного возбуждения и диссоциации больших молекул, обладающих колебательным квазиконтинуумом (см., например, [1, 2]). В то же время ИК-возбуждение малых молекул, к числу которых принадлежат и атмосферные газы (H_2O , CO_2 , O_3 , SO_2 , NO_2 и др.), исследовано недостаточно. Специфика их спектра обусловлена низкой молекулярной симметрией и заключается в отсутствии квазиконтинуума и тонкого колебательно-вращательного (КВ) расщепления, что не позволяет представить нижние колебательные уровни в виде «зон» [2]. При моделировании светоиндуцированных процессов в малых молекулах каждый отдельный колебательный переход можно представить совокупностью двухуровневых КВ-переходов. В [3, 4] анализ фотовозбуждения колебаний трехатомных молекул с учетом их вращательной структуры проводился для столкновительных условий поглощения излучения.

Целью настоящей работы является аналитическое исследование бесстолкновительного импульсного лазерного возбуждения колебательных переходов со сложной вращательной структурой спектра, характерной для атмосферных молекул типа асимметричного волчка. Рассмотрение проведено в рамках уравнения Шредингера для амплитуд вероятностей и статистического подхода к описанию сложных КВ-спектров [4].

1. Рассмотрим сначала взаимодействие импульсного ИК-излучения с отдельным КВ-переходом колебательной полосы $|0\rangle - |1\rangle$. Пусть напряженность электрического поля световой волны есть $E(t) = \varepsilon f(t) \cos \omega t$, а спектральная ширина огибающей импульса $f(t)$ много меньше несущей частоты ω . Уравнения для амплитуд вероятности невырожденной двухуровневой системы $|a\rangle - |b\rangle$ в резонансном приближении имеют вид [5, 6]:

$$\begin{aligned} \dot{\hat{a}} &= iV_{ab}f(t)b e^{-i\delta t}, \\ \dot{\hat{b}} &= iV_{ab}f(t)a e^{i\delta t}, \end{aligned} \quad (1)$$

где $\delta = \omega_{ab} - \omega$ — расстройка частот перехода $|a\rangle - |b\rangle$ и излучения; $V_{ab} = \mathbf{d}_{ab}\varepsilon/2\hbar$ — полевое уширение; \mathbf{d}_{ab} — матричный элемент дипольного момента перехода (далее просто дипольный момент перехода).

Решение уравнений (1) существенно зависит от вида функции $f(t)$: при «быстром» включении поля заселенности (т.е. $|a|^2$ и $|b|^2$) осциллируют во времени, а при «медленном» их можно считать постоянными [6]. В работе [7] получено общее решение уравнений (1) для огибающей $f(t) = \frac{1}{2}(1 + tht/2T)$, где T — характерное время включения поля. Показано, что «быстрое» включение имеет место при $|\delta|T/2 \ll 1$, а «медленное» — при обратном соотношении. Подчеркнем, что для корректного расчета возбуждения системы КВ-переходов, образующих колебательный переход и

обладающих различными частотными расстройками с излучением, необходимо использовать общие выражения для a и b , т.е. при произвольном соотношении δ и T . Среди импульсных огибающих поля известно лишь решение для $f(t)$ в виде гиперболического секанса [8]. Отметим, однако, что в случае спектрально-ограниченных (см. [9]) лазерных импульсов без существенной потери точности можно считать вклад в возбуждение колебательного перехода КВ-линий, лежащих за пределами ширины спектра импульса, малым. При этом для линий поглощения в пределах спектральной ширины излучения можно принять δ равной 0. Это позволяет получить решение уравнений (1) для произвольной огибающей $f(t)$ [6, 8]. Если излучение включается и выключается при $t = \mp\infty$, а начальные условия таковы, что $a(-\infty) = 1$, $b(-\infty) = 0$, то вероятность возбуждения состояния $|b\rangle$ после окончания действия импульса оказывается равной

$$|b(\infty)|^2 = \sin^2(V_{ab}S), \quad S = \int_{-\infty}^{+\infty} f(t) dt, \quad (2)$$

т.е. вероятность возбуждения осциллирует с частотой, пропорциональной полевому уширению и площади импульса S . Отметим, что площадь импульса обратно пропорциональна ширине его спектра.

Реальные КВ-уровни молекул в отсутствие внешнего магнитного поля $2J+1$ раз вырождены по магнитному квантовому числу M . Это означает, что у вектора дипольного момента i -го КВ-перехода \mathbf{d}_i существует $2J+1$ различных проекций на выделенное направление в пространстве. Ограничимся для простоты случаем линейно поляризованного вдоль оси z (лабораторной системы координат излучения) и рассмотрим КВ-переходы в параллельных ($\Delta K = 0$) полосах молекул типа вытянутого слегка асимметричного волчка (например, полосы ν_3 молекул O_3 , SO_2). Для проекции \mathbf{d}_i на ось z имеем $\Delta M = 0$ и (см. [10])

$$Q\text{-ветвь: } d_{iz} = d_j \frac{M}{J} = d_i \cos\varphi, \quad d_i \approx d_{01} \frac{K}{J},$$

$$P\text{-}, R\text{-ветвь: } d_{iz} = d_j \sqrt{1 - \left(\frac{M}{J}\right)^2} = d_i \sin\varphi,$$

$$d_i \approx \frac{d_{01}}{2} \sqrt{1 - \left(\frac{K}{J}\right)^2},$$

$$d_i = |\mathbf{d}_i|, \quad M = -J, -J+1, \dots, J; \quad K = 0, 1, \dots, J. \quad (3)$$

Индекс i нумерует переходы $|0, J, K\rangle - |1, J + \Delta J, K + \Delta K\rangle$ с различными J и K (J — квантовое число вращательного момента количества движения, K — квантовое число проекции \mathbf{J} на ось волчка). Величина d_{01} — дипольный момент колебательного перехода $|0\rangle - |1\rangle$. При записи (3) для простоты полагалось $J \gg 1$ и волчок приближенно считался симметричным. Отметим, что при $J \gg 1$ можно также перейти к квазиклассическому описанию вращательного движения, т.е. считать распределение ориентацией \mathbf{J} непрерывным при $0 \leq \varphi \leq \pi$. С учетом M -вырождения вероятность возбуждения i -го КВ-перехода примет вид:

$$\omega_i = \frac{1}{2J+1} \sum_{M=-J}^J \sin^2\left(\frac{d_{i,\varepsilon}}{2\hbar} S\right), \quad \varepsilon = |\varepsilon|. \quad (4)$$

Пользуясь квазиклассическим приближением и заменяя в (4) суммирование интегрированием, с учетом (3) получаем:

$$\omega_i = \frac{1}{2} [1 - y(z_i)]; \quad (5)$$

$$y(z_i) = \begin{cases} \sin z_i / z_i, & Q\text{-ветвь} \\ \frac{\pi}{2} \mathbf{E}_1(z_i), & P\text{-}, R\text{-ветвь}, \end{cases}$$

где $z_i = d_{i,\varepsilon} S / \hbar$, $\mathbf{E}_1(x) = \frac{1}{\pi} \int_0^\pi \sin(\Theta - x \sin \Theta) d\Theta$ — функция Вебера 1-го порядка [11]. Из (7) видно, что M -вырождение КВ-линий ведет к «затуханию» осцилляций вероятности ω_i с ростом параметра z_i .

При этом, как следует из асимптотики, $\mathbf{E}_1(x) \sim x^{-1/2} \sin\left(x - \frac{3\pi}{4}\right)$ при $x \ll 1$, «затухание» в P - и R -

ветвях выражено слабее, чем в Q-ветви. Влияние вырождения на эффект осцилляций заселенностей КВ-уровней молекул BCl₃ и SF₆ экспериментально подтверждено в [12].

2. Вероятность возбуждения колебательного перехода $|0\rangle-|1\rangle$ получаем суммированием вероятностей ω_i для всех КВ-переходов, попавших в пределы ширины спектра излучения Ω :

$$\omega_1 = \sum_i q_i \omega_i, \quad (6)$$

где q_i – фактор вращательной заселенности нижнего КВ-уровня. Считая, что параметры q_i , d_i , ω_i линий поглощения внутри интервала $\omega \pm \Omega/2$ статистически распределены, имеем [3]:

$$\omega_1 = N \int q_i \omega_i p_\omega(q_i) p_\omega(d_i) p(\omega_i) dq_i d(d_i) d\omega_i, \quad (7)$$

где N – количество линий полосы $|0\rangle-|1\rangle$ в диапазоне $\omega \pm \Omega/2$; $p_\omega(q_i)$, $p_\omega(d_i)$, $p_\omega(\omega_i)$ – функции распределения плотности вероятности величин q_i , d_i , ω_i . Индекс ω означает спектральную зависимость функции распределения (т. е. для разных участков полосы эта функция различна). Далее для простоты будем считать, что молекулярная полоса ограничена шириной Δ , а в пределах перекрытия спектров полосы и излучения Ω^* распределения параметров линий спектрально однородны, т. е. $p(\omega_i) = (\Omega^*)^{-1}$, $p_\omega(q_i) = p(q_i)$, $p_\omega(d_i) = p(d_i)$. В этом случае $N = \Omega^*/L$, где L – среднее расстояние между линиями. Выражение (7) с учетом (5) преобразуется к виду:

$$\omega_1 = U \cdot \left[1 - \sum_{\alpha=P,Q,R} \xi_\alpha \int_{d_{\min}^\alpha}^{d_{\max}^\alpha} y_\alpha(z_i) p_\alpha(d_i) d(d_i) \right], \quad (8)$$

$$U = \frac{q}{2L} \Omega^*,$$

$$\Omega^* = \begin{cases} \Omega, & |\delta_0| \leq \frac{\Delta - \Omega}{2}, \Delta \geq \Omega, \\ \Delta, & |\delta_0| \leq \frac{\Delta - \Omega}{2}, \Delta \leq \Omega, \\ \frac{\Delta + \Omega}{2} - |\delta_0|, & \frac{\Omega - \Delta}{2} < |\delta_0| \leq \frac{\Omega + \Delta}{2}, \\ 0, & |\delta_0| > \frac{\Omega + \Delta}{2}, \end{cases}$$

где δ_0 – частотная расстройка центра полосы и излучения; q – среднее значение фактора q_i . Величина U пропорциональна области перекрытия спектра импульса и полосы (рис. 1). Как показали оценки, учет доплеровского уширения КВ-линий при $\Delta\omega_D \ll \Omega$, Δ ($\Delta\omega_D$ – доплеровская ширина линии) не вносит существенных изменений в Ω^* . Суммирование в (8) проводится по индексу, обозначающему вращательную ветвь полосы; ($d_{\min}^\alpha, d_{\max}^\alpha$) – диапазон разброса значений d_i , ξ_α – относительное число линий, принадлежащих ветви α в области перекрытия Ω и Δ . Отметим, что $\sum_\alpha \xi_\alpha = 1$.

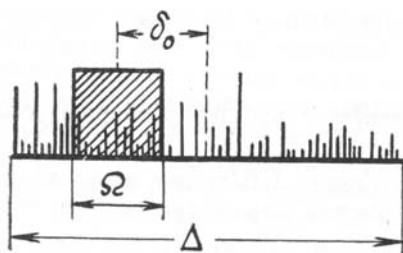


Рис. 1. К вычислению функции U (см. (8)). Схематическое изображение перекрытия спектров излучения и полосы

Интегрирование в (8) проведем для двух предельных случаев: «узкого» и «широкого» распределения $p(d_i)$ (см. рис. 2). Если в пределах характерной ширины Δd распределения $p(d_i)$ функция $y(d_i)$ меняется мало, то на интервале (d_{\min}, d_{\max}) $p(d_i)$ можно считать «узким». С помощью (5) легко показать, что условия «узости» распределения $p(d_i)$ имеют вид

$$|z_0 - x_n| \ll \eta, \frac{\Delta d}{d_0} \ll \frac{\eta}{z_0}; \quad (9)$$

где d_0 – наиболее вероятное значение d_i ; η и x_n – полупериод осцилляций и координаты последовательных экстремумов функции $y(z_i)$. В частности, для $y(z_i) = \sin z_i / z_i$ имеем $\eta \approx \pi$, $x_n = 0; 4,4934; 7,7253$ и т.д. [11]. Для того чтобы на (d_{\min}, d_{\max}) считать $p(d_i)$ «широким», достаточно выполнения условия

$$\frac{\Delta d}{d_0} \gg \frac{\eta}{z_0}. \quad (10)$$

Нетрудно заметить, что условия «узкого» распределения (9) легче удовлетворяются при малых значениях z_0 , а условие «широкого» распределения (10) – при больших.

В случае «узкого» распределения $p(d_i)$ ω_1 не зависит от разброса d_i . «Затухание» осцилляций ω_1 определяется лишь параметром $z_0 = d_0 \varepsilon S / \hbar$:

$$\omega_1 = U \left[1 - \sum_{\alpha} \xi_{\alpha} y_{\alpha}(z_0) \right]. \quad (11)$$

Используя разложения $\sin z_0 / z_0 \approx 1 - z_0^2 / 6$ и $\mathbf{E}_1(z_0) \approx \frac{2}{\pi}(1 - z_0^2 / 3)$ при $z_0 \ll 1$ (режим слабого поля), получаем квадратичный по ε закон изменения вероятности ω_1 :

$$\omega_1 = \frac{U}{6} [\xi_Q + 2(\xi_P + \xi_R)] z_0^2. \quad (12)$$

При $z_0 \gg 1$ (режим сильного поля) периодически зависящая от ε величина в (11) для всех ветвей колебательной полосы становится малой:

$$\omega_1 = U \left[1 - \xi_Q \frac{\sin z_0}{z_0} - (\xi_P + \xi_R) \sqrt{\frac{\pi}{2z_0}} \cos\left(z_0 - \frac{\pi}{4}\right) \right]. \quad (13)$$

В этом случае $\omega_1 \approx U$, т. е. колебательное возбуждение определяется лишь функцией перекрытия спектров излучения и полосы и не зависит от напряженности поля и дипольных моментов КВ-переходов. «Затухание» осцилляций ω_1 в Q -ветви пропорционально z_0 , т. е. εS .

Если распределение $p(d_i)$ является «широким», то в пределах его ширины Δd можно положить $p(d_i) = \Delta d^{-1}$ и $p(d_i) = 0$ при других значениях d_i . Выполняя интегрирование в (8), получаем:

$$\begin{aligned} \omega_1 = U \left\{ 1 - \xi_Q \frac{\hbar}{\Delta d \varepsilon S} [Si(z_+^Q) - Si(z_-^Q)] - \right. \\ \left. - \frac{1}{\Delta d} \sum_{\alpha=P,R} \xi_{\alpha} \left[d_+^{\alpha} \cdot {}_2F_3 \left(1, \frac{1}{2}; \frac{3}{2}, \frac{3}{2}, \frac{1}{2}; -\left(\frac{z_+^{\alpha}}{2}\right)^2 \right) - \right. \right. \\ \left. \left. - d_-^{\alpha} \cdot {}_2F_3 \left(1, \frac{1}{2}; \frac{3}{2}, \frac{3}{2}, \frac{1}{2}; -\left(\frac{z_-^{\alpha}}{2}\right)^2 \right) \right] \right\}, \quad (14) \end{aligned}$$

где $z_{\pm}^{\alpha} = (d_0^{\alpha} \pm \Delta d^{\alpha} / 2) \mathbf{E} S / \hbar$; $Si(x)$ – интегральный синус [11], ${}_2F_3\left(1, \frac{1}{2}; \frac{3}{2}, \frac{3}{2}, \frac{1}{2}; -x\right)$ – обобщенная гипергеометрическая функция [13]. Как следует из (14), разброс значений d_i внутри интервала $\omega \pm \Omega / 2$ ведет к дополнительному «затуханию» осцилляций ω_1 . Ограничимся анализом формулы (14) для случая возбуждения Q -ветви колебательной полосы, т. е. далее будем полагать $\xi_Q = 1$ и опускать индекс Q . В случае $z_- \ll 1$, $z_+ \ll 1$ с помощью разложения $Si(x) \approx x - x^3 / 18$ при $x \ll 1$ получаем, как и для «узкого» распределения, квадратичный по напряженности поля рост вероятности ω_1 :

$$\omega_1 = \frac{U}{18} \cdot \left(\frac{\varepsilon S}{\hbar} \right)^2 \left[3d_0^2 + \left(\frac{\Delta d}{2} \right)^2 \right]. \quad (15)$$

Пользуясь разложением $Si(x) \approx \frac{\pi}{2} - \cos x / x$ при $x \gg 1$ и полагая $z_- \gg 1$, $z_+ \gg 1$ наряду с $z_0 \gg 1$, получаем, что осцилляции ω_1 имеют большую частоту и малую амплитуду:

$$\omega_1 = U \left[1 - \left(\frac{\hbar}{\varepsilon S} \right)^2 \cdot \frac{(d_+ \cos z_- - d_- \cos z_+)}{\Delta d \cdot d_- \cdot d_+} \right], \quad (16)$$

т.е. можно считать, что, как и для «узкого» распределения, $\omega_1 \approx U$. «Затухание» осцилляций ω_1 , однако, пропорционально не εS , а $(\varepsilon S)^2$.

Сделаем конкретные оценки для условий существования рассмотренных режимов взаимодействия молекул с полем на примере возбуждения Q-ветви полосы (000)–(001) O₃ излучением 9P (30) CO₂-лазера ($\omega/\pi c = 1037, 4341 \text{ см}^{-1}$). Существующие в настоящее время пикосекундные лазерные системы девяти- и десятимикронного диапазона дают импульс излучения длительностью $\tau_n \approx 10 \text{ пс}$ [14]. Если $\tau_n = 100 \text{ пс}$, то спектральная ширина $\Omega/2\pi c \approx 0,33 \text{ см}^{-1}$ «накрывает» 13 линий поглощения O₃, из которых 11 принадлежат Q-ветви [15]. При $\tau_n = 10 \text{ пс}$ в пределы спектральной ширины излучения попадает уже 109 линий, причем 95 из них принадлежат Q-ветви. Функции распределения $p(d_i)$, рассчитанные для этих случаев на основе данных [15], приведены на рис. 3. Эффективные параметры d_0 и Δd для распределений программного вида рассчитываются по формулам

$$d_0 = \sum_{k=1}^M d_k p(d_k) D_k, \quad \Delta d = p^{-1}(d_0) = M \left| \sum_{k=1}^M p(d_k) \right|, \quad (17)$$

где D_k – ширина k -го интервала выборки; M – общее число этих интервалов. Используя (17), получаем: $d_0 \approx 0,062 \text{ Деб}$, $\Delta d \approx 0,12 \text{ Деб}$ (распределение 1) и $d_0 \approx 0,067 \text{ Деб}$, $\Delta d \approx 0,15 \text{ Деб}$ (распределение 2). В качестве формы спектрально-ограниченного импульса примем далее $f(t) = \text{secht}/T$, для которой $S = \pi T = 1,19\tau_n$. Если $\tau_n = 100 \text{ пс}$ и 1 МВт/см^2 (т.е. $\varepsilon \approx 2,7 \cdot 10^4 \text{ В/см}$ для линейно поляризованного света), то $z_0 \approx 0,03 \ll 1$ и выполняются условия (9), т.е. реализуется режим слабого поля и «узкого» распределения $p(d_i)$. Режим сильного поля и «широкого» распределения $p(d_i)$ имеет место при прочих равных условиях, если $I \approx 100 \text{ ГВт/см}^2$ ($z_0 \approx 10$). Теоретически возможные ситуации $z_0 \ll 1$, (10) и $z_0 \gg 1$, (9) в данном конкретном случае не реализуются.

Представляет интерес сравнение полученных аналитических результатов для вероятности колебательного возбуждения с результатами полинейного суммирования (6) с использованием реальной спектроскопической информации. На рис. 4 приведены зависимости среднего числа поглощенных молекулой O₃ квантов \bar{n} от интенсивности излучения I CO₂-лазера.

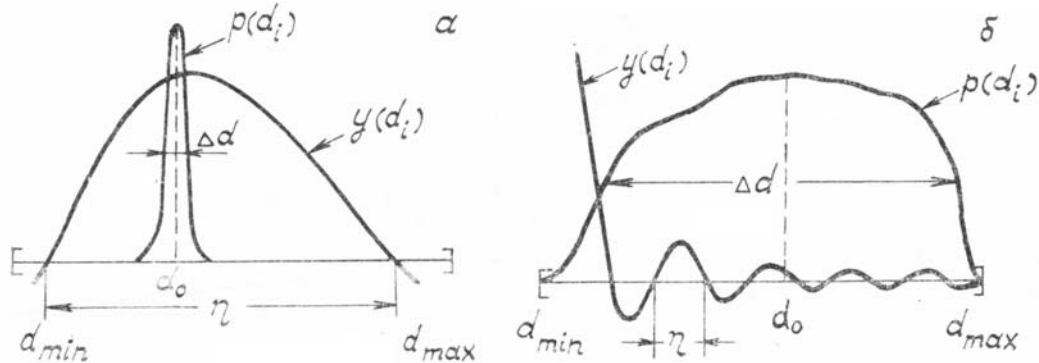


Рис. 2. Соотношение функций $y(d_i)$ и $p(d_i)$ для случаев «узкого» (а) и «широкого» (б) распределений $p(d_i)$

Кривые 1 и 2 рассчитаны для импульса $f(t) = \text{secht}/T$ полинейным суммированием с помощью данных [15], причем для вероятности возбуждения каждого КВ-перехода использовалось общее решение [8] и учитывалось M -вырождение. Расчеты показали, что учет линий поглощения O₃, лежащих за пределами спектральной ширины излучения, не дает заметного увеличения n . В то же время применение формул квазиклассического приближения (5) завышает (при $\tau_n = 100 \text{ пс}$ примерно в два

раза) результат, существенно не меняя характера его зависимости от интенсивности. Из рис. 4 видно хорошее согласие результатов полинейного суммирования и расчета по формулам (12) и (16). Отметим, что уменьшение длительности импульса на порядок пропорционально уменьшает \bar{n} в режиме слабого поля и увеличивает в режиме сильного поля.

С точки зрения эффективности колебательного возбуждения интересно сравнить зависимости $\bar{n}(I)$ для бесстолкновительных и столкновительных условий поглощения излучения. На рис. 4 кривая 3, взятая из работы [3], рассчитана для столкновительного режима возбуждения перехода (000)–(001) O_3 . Видно, что в столкновительных условиях возбуждение является более эффективным, особенно при малых интенсивностях излучения. Определяющую роль при этом играет вращательная релаксация и (при линейном поглощении) частотная расстройка излучения с ближайшим КВ-переходом [4].

Итак, при бесстолкновительном возбуждении колебательных переходов молекул короткими лазерными импульсами можно выделить три характерных режима, различающихся значением параметра $z_0 = d_0 \epsilon S / \hbar$ который пропорционален отношению характерного полевого уширения к ширине спектра импульса. При $z_0 \ll 1$ имеет место режим слабого поля, когда вероятность колебательного возбуждения $w_1 \sim I \cdot S^2$, где I и S — пиковая интенсивность и площадь импульса. Если $z_0 \approx 1$, то реализуется осцилляторный режим, который характеризуется «затухающими» с ростом z_0 осцилляциями вероятности w_1 . В режиме сильного поля $z_0 \gg 1$ и $w_1 \approx U$, т.е. колебательное возбуждение не зависит от напряженности поля и определяется функцией перекрытия спектров излучения и полосы. Подчеркнем, что «затухание» осцилляций w_1 по мере роста z_0 обусловлено как M -вырождением КВ-переходов, так и случайным разбросом их дипольных моментов d_i . Существенно, что при значительном разбросе значений d_i («широкая» функция $p(d_i)$, см. условие (10)) осцилляции w_1 «затухают» быстрее, чем при малом («узкая» функция $p(d_i)$, см. условия (9)). Так, например, в Q -ветви «затухание» для указанных случаев пропорционально $(\epsilon S)^2$ и ϵS соответственно. Подчеркнем, что для спектрально-ограниченных импульсов, которые рассматривались в данной работе, нерегулярность положения центров КВ-линий полосы не влияет на период и «затухание» осцилляций вероятности w_1 . Что касается эффективности колебательного фотовозбуждения, то для лазерных импульсов длиннее чем 10 пс, более предпочтительными являются, по-видимому, столкновительные условия поглощения.

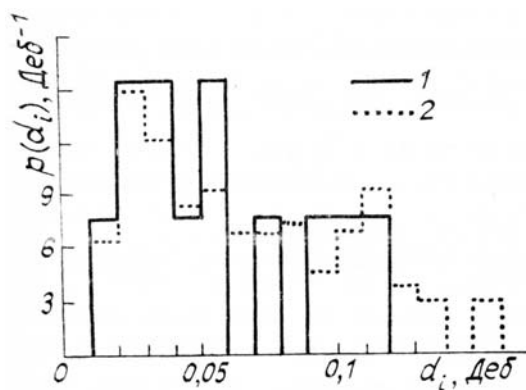


Рис. 3. Функции распределения плотности вероятности $p(d_i)$ для КВ-линий полосы (000)–(001) O_3 : 1 — 13 линий в диапазоне 1037, 2674–1037, 6008 cm^{-1} ($\tau_n = 100$ пс), 2 — 109 линий в диапазоне 1035, 7674–1039, 1008 cm^{-1} ($\tau_n = 10$ пс). Ширина интервала выборки 0,01 Деб

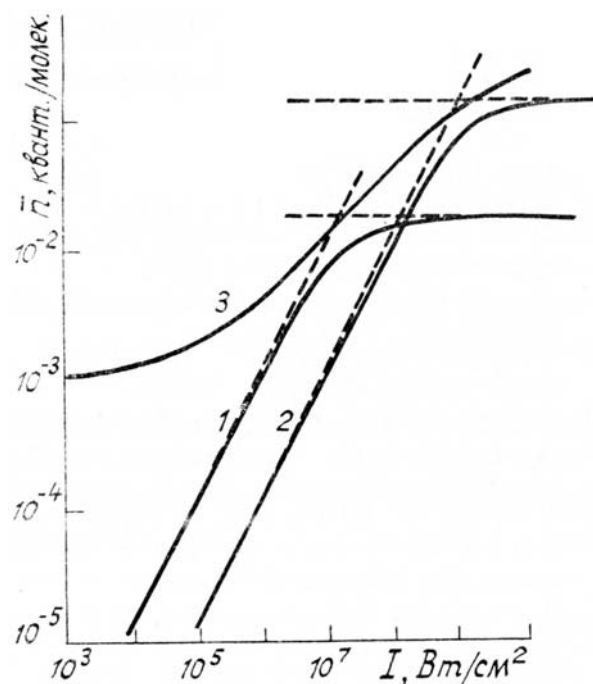


Рис. 4. Зависимость среднего числа поглощенных молекул O_3 квантов от интенсивности излучения при возбуждении перехода (000)–(001). $\omega/2\pi c = 1037,4341$ cm^{-1} . 1, 2 — бесстолкновительный режим: 1 — $\tau_n = 100$ пс, 2 — $\tau_n = 10$ пс, 3 — столкновительный режим ($\tau_n \approx 75$ нс, $p = 3$ Торр). Сплошные кривые — расчет методом полинейного суммирования с помощью реального спектра [15], штриховые прямые — расчет по формулам (12), (16), при $q = 2,71 \cdot 10^{-3}$, $L = 2,27 \cdot 10^{-2}$ cm^{-1} , $d_0 = 0,062$ Деб ($\tau_n = 100$ пс) и $q = 2,65 \cdot 10^{-3}$, $L = 2,95 \cdot 10^{-2}$ cm^{-1} , $d_0 = 0,067$ Деб ($\tau_n = 10$ пс)

1. Летохов В. С. Нелинейные селективные фотопроцессы в атомах и молекулах. М.: Наука, 1983. 408 с.
2. Акулин Б. М. // Многофотонные процессы в молекулах (Труды ФИАН. Т. 146). М.: Наука, 1984.
3. Chugunov A.V., Djidjoev M.S., Ivanov S.V., Panchenko V.Ya. // Opt. Lett. 1985. V. 10. № 12. P. 615.
4. Иванов С. В., Панченко В. Я. // Оптика атмосферы. 1989. Т. 2. № 1. С. 55.
5. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Квантовая механика. Нерелятивистская теория. М.: Наука, 1974. 752 с.
6. Делоне Н. Б., Крайнов В. П. Атом в сильном световом поле. М.: Энергоатомиздат, 1984. 224 с.
7. Гореславский С. П., Яковлев В. П. // Изв. АН СССР. Сер. Физич. 1973. Т. 37. № 10. С. 2211.
8. Меликян А. О. // Докл. АН АрмССР. 1970. Т. 51. № 4. С. 214.
9. Ахманов С. А., Выслоух В. А., Чиркин А. С. Оптика фемтосекундных лазерных импульсов. М.: Наука, 1988. 310 с.
10. Таунс Ч., Павлов А. Радиоспектроскопия. М.: ИЛ, 1959. 756 с.
11. Янке Е., Эмде Ф., Леш Ф. Специальные функции. Формулы, графики, таблицы. М.: Наука, 1977. 344 с.
12. Алимпов С. С., Карлов Н. В. // ЖЭТФ. 1974. Т. 66. Вып. 2. С. 542.
13. Прудников А. П., Брычков Ю. А., Маричев О. И. Интегралы и ряды. Дополнительные главы. М.: Наука, 1986. 800 с.
14. Баянов И. М., Биглов З. А., Гордиенко В. М., Кудинов И. А., Платоненко В. Т., Слободянюк В. А. Пикосекундная система десятимикронного диапазона с регенеративным TE-CO₂-усилителем. М., 1988. 4 с. (Препринт/МГУ, № 29).
15. Varbe A., Secroun C., Jouve P. et al. // J. Molec. Spectrosc. 1977. V. 64. № 3. P. 343.

Научно-исследовательский центр по технологическим лазерам АН СССР,
Троицк

Поступила в редакцию
10 июля 1989 г.

S.V. Ivanov, V.Ya. Panchenko. Collisionless Laser Excitation of the Vibrational Molecular Transitions with a Complicated Rotational Structure.

The collisionless excitation of vibrational transitions of nearly asymmetric top molecules in a field of spectrally limited laser pulse is analytically studied. Expressions for the vibrational photoexcitation probability are obtained using the formalism of Schrodinger equation for amplitudes of vibrational-rotational states and statistical model approach for a molecular absorption band. The existence of three different regimes of field interaction with molecules is demonstrated. The comparison of O₃ molecules excitation efficiency by IR pulses in collision and collisionless conditions is made.