

Влияние фазовой модуляции светового импульса на трехфотонное поглощение в системе без резонансных промежуточных состояний

М.Н.Кривогуз, О.М.Саркисов, С.Я.Уманский

Исследовано влияние фазовой модуляции фемтосекундного светового импульса на трехфотонное поглощение двухатомной системой. Рассмотрены прямые трехфотонные переходы между начальным и конечным электронными состояниями. Для различных типов модуляции были рассчитаны полные населенности конечного электронного состояния как функции параметра, описывающего модуляцию. Было установлено, что характер влияния модуляции на вероятность трехфотонного возбуждения существенно зависит от режима модуляции. Результаты расчетов сравниваются с имеющимися экспериментальными данными.

Ключевые слова: фемтосекундный лазерный импульс, фазовая модуляция, многофотонное поглощение, двухатомная молекула.

1. Введение

Возможность управления химическими реакциями с помощью фемтосекундных лазерных импульсов в последние годы привлекает внимание и экспериментаторов и теоретиков. Обсуждение различных подходов к решению этой проблемы можно найти, например, в работах [1, 2]. Управление химическими процессами с помощью варьирования характеристик фемтосекундного лазерного импульса представляется одним из наиболее перспективных подходов. Особенно часто используется варьирование так называемого чирпа фемтосекундного лазерного импульса (см., напр., [2]).

Управление каналами фотохимической реакции путем варьирования чирпа возбуждающего фемтосекундного импульса осуществлялось в экспериментах по многофотонной диссоциации CH_2I_2 [3] и NH_3 [4]. Так, в [4] вариацией чирпа накачивающего импульса удалось достичь двенадцатикратного увеличения выхода одного из продуктов ($\text{NH}(\text{с}^1\Pi)$) пятифотонной фотодиссоциации NH_3 .

Механизм влияния чирпа на выход продуктов многофотонной диссоциации, идущей через резонансное промежуточное электронное состояние, обсуждался в работе [5]. В этом случае динамика волнового пакета в промежуточном резонансном электронном состоянии зависит от чирпа накачивающего импульса. Это, в свою очередь, приводит к зависимости от чирпа полной населенности конечного электронного состояния.

Однако можно ожидать, что фазозависимые эффекты могут иметь место и в том случае, когда многофотонное

поглощение происходит без участия промежуточного электронного состояния. Такие эффекты были обнаружены экспериментально в работе [6], где индуцированная многофотонным поглощением флуоресценция макромолекул оказалась зависящей от параметра, характеризующего фазовую модуляцию.

Настоящая работа посвящена выяснению возможности влияния фазовой модуляции накачивающего фемтосекундного импульса на эффективность многофотонного поглощения в системе с двумя электронными состояниями. Рассмотрена модельная задача о трехфотонном возбуждении двухатомной молекулы модулированным фемтосекундным лазерным импульсом.

Всюду, если не оговорено особо, используются атомные единицы ($e = \hbar = m_e = 1$).

2. Описание модели

Рассмотрим двухатомную молекулу с двумя электронными состояниями – $|1\rangle$ и $|2\rangle$. Предполагается, что обе потенциальные кривые, $U_1(r)$ и $U_2(r)$ (r – межъядерное расстояние), отвечающие этим состояниям, являются притягивающими. Вращение молекулы не учитывается. Соответствующие дискретные вибронные состояния, зависящие от времени, обозначаются $|1, n_1\rangle$ и $|2, n_2\rangle$, где n_1 и n_2 – колебательные квантовые числа. Предполагается также, что индуцированные светом переходы $|1, n_1\rangle \rightarrow |2, n_2\rangle$ разрешены в дипольном приближении.

Молекула взаимодействует с фемтосекундным лазерным импульсом. Зависимость напряженности электрического поля E такого импульса от времени обычно представляется в виде

$$E(t) = E_0(t) \cos[\omega_0 t + \eta(t)]. \quad (1)$$

Здесь $E_0(t)$ – огибающая импульса; ω_0 – несущая частота; функция $\eta(t)$ описывает фазовую модуляцию.

Предполагается, что для электронных потенциальных кривых $U_1(r)$ и $U_2(r)$ частоты наиболее вероятных переходов близки к $3\omega_0$ (рис.1). В связи с этим заметное

M.N.Kryvohuz. Massachusetts Institute of Technology, 77 Massachusetts Ave, Cambridge, MA, 02141, office 6-234, USA; e-mail: maximian@mail.ru

О.М.Саркисов, С.Я.Уманский. Институт химической физики им. Н.Н.Семенова РАН, Россия, 119991 Москва, ул. Косыгина, 4; e-mail: sarkisov@femto.chph.ras.ru, unan@center.chph.ras.ru

Поступила в редакцию 18 марта 2005 г., после доработки – 16 мая 2005 г.

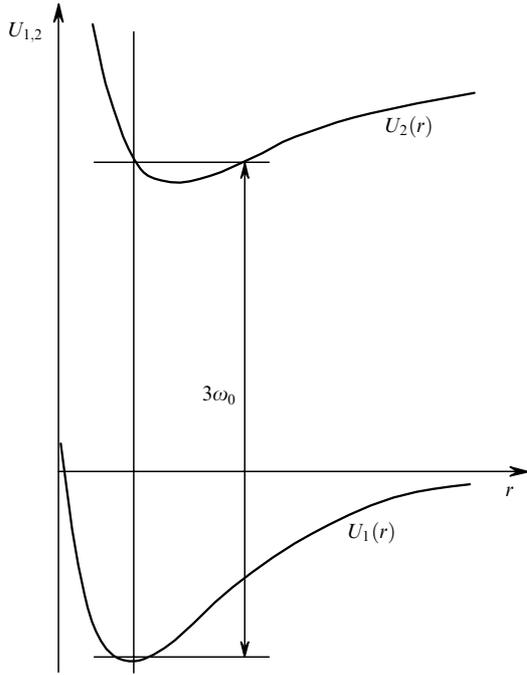


Рис.1. Модель двухэлектронных состояний.

заселение состояний $|2, n_2\rangle$ в результате индуцированного фемтосекундным импульсом перехода из состояний $|1, n_1\rangle$ может происходить вследствие трехфотонного поглощения.

Напряженность электрического поля $E(t)$ может быть представлена и в комплексной форме:

$$E(t) = A(t) \exp(-i\omega_0 t) + B(t) \exp(i\omega_0 t), \quad (2)$$

где $A(t)$ и $B(t)$ – комплексные амплитуды. Поглощение фотона определяется первым слагаемым в (2) (см., напр., [5]), а вторым слагаемым можно пренебречь, поскольку оно обеспечивает быструю осцилляцию подынтегрального выражения в формуле для амплитуды перехода.

Напряженность электрического поля в фемтосекундном лазерном импульсе обычно составляет $10^5 - 10^6 \text{ В} \times \text{см}^{-1}$, что гораздо меньше напряженности внутримолекулярных электрических полей. Поэтому поставленную задачу можно решать в рамках нестационарной теории возмущений, в которой возмущением является взаимодействие электрического поля (1) с дипольным моментом молекулы D :

$$\hat{V}(t) = -E(t)D. \quad (3)$$

Волновая функция системы во внешнем поле $E(t)$ ищется в виде

$$\Psi(t) = \sum_{n_1} a_{n_1}(t) |1, n_1\rangle + \sum_{n_2} b_{n_2}(t) |2, n_2\rangle. \quad (4)$$

Коэффициенты a_{n_1} и b_{n_2} должны удовлетворять следующим начальным условиям:

$$a_{n_1}|_{t \rightarrow -\infty} = \delta_{n_1 0}, \quad b_{n_2}|_{t \rightarrow -\infty} = 0. \quad (5)$$

При этом амплитуда $A_{n_2'}^{(3)}$ трехфотонного перехода в конечное состояние $|2, n_2\rangle$ определяется выражением

$$A_{n_2'}^{(3)}(\infty) = i \int_{-\infty}^{\infty} dt_3 \int_{-\infty}^{t_3} dt_2 \int_{-\infty}^{t_2} dt_1 \quad (6)$$

$$\times \sum_{n_1} \sum_{n_2} \langle 2, n_2' | \hat{V}(t_3) | 1, n_1 \rangle \langle 1, n_1 | \hat{V}(t_2) | 2, n_2 \rangle \langle 2, n_2 | \hat{V}(t_1) | 1, 0 \rangle.$$

В кондонновском приближении выражение для входящих в (6) матричных элементов $\hat{V}(t)$ имеет вид

$$\begin{aligned} \langle 1, n_1 | \hat{V}(t) | 2, n_2 \rangle &= \langle 2, n_2 | \hat{V}(t) | 1, n_1 \rangle^* \\ &= -\langle 1, n_1 | D | 2, n_2 \rangle E(t) = -S_{n_1 n_2} D_{12} E(t) \\ &\times \exp(-i\Delta E_{21}^e t + i\varepsilon_{n_1} t - i\varepsilon_{n_2} t). \end{aligned} \quad (7)$$

Здесь D_{12} – электронный матричный элемент дипольного момента; $S_{n_1 n_2}$ – интеграл перекрытия колебательных волновых функций в состояниях $|1, n_1\rangle$ и $|2, n_2\rangle$; ε_{n_1} и ε_{n_2} – энергии колебательных уровней в электронных состояниях $|1\rangle$ и $|2\rangle$; ΔE_{21}^e – разность минимумов потенциальных кривых электронных состояний $|2\rangle$ и $|1\rangle$. Интегралы перекрытия $S_{n_1 n_2}$ рассчитывались численно с помощью равномерного квазиклассического приближения для ядерных волновых функций дискретного спектра (см., напр., [7, 8]). При этом использовались модельные потенциальные кривые электронных состояний $|1\rangle$ и $|2\rangle$, приближенно совпадающие с притягивающими потенциальными кривыми молекулы I_2 .

Принимая во внимание соотношения (6) и (7) и оставляя в (2) только первый член, получаем следующее выражение для $A_{n_2'}^{(3)}$:

$$\begin{aligned} A_{n_2'}^{(3)} &= -D_{12}^3 i \int_{-\infty}^{\infty} dt_3 \int_{-\infty}^{t_3} dt_2 \int_{-\infty}^{t_2} dt_1 \\ &\times \sum_{n_1} \sum_{n_2} S_{n_1 n_2'} S_{n_1 n_2} S_{n_2 n_1=0} \{A(t_3) \exp[i(\Delta_{2n_2' 1n_1} + 2\omega_0)t_3]\} \\ &\times \{A(t_2) \exp[-i(\Delta_{2n_2 1n_1} + 4\omega_0)t_2]\} \\ &\times \{A(t_1) \exp[i(\Delta_{2n_2 1n_1=0} + 2\omega_0)t_1]\}. \end{aligned} \quad (8)$$

Здесь

$$\Delta_{2n_2(n_2') 1n_1} = \Delta E_{21}^e + \varepsilon_{n_2(n_2')} - \varepsilon_{n_1} - 3\omega_0 \quad (9)$$

– расстройка резонанса.

Комплексная амплитуда электрического поля $A(t)$ за время импульса меняется медленно по сравнению с осциллирующим множителем $\exp(i2\omega_0 t)$. При $p \gg 1$ и $f(-\infty) = 0$

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^x f(y) \exp(-ipy) dy &= \frac{1}{p} f(x) \exp(-ipx) \\ &- \frac{i}{p} \int_{-\infty}^x f'(y) \exp(-ipy) dy \approx \frac{1}{p} f(x) \exp(-ipx), \end{aligned} \quad (10)$$

поэтому из (8) следует простое выражение для $A_{n_2'}^{(3)}$:

$$A_{n_2'}^{(3)} = -iD_{12}^3 \sum_{n_1} \sum_{n_2} S_{n_1 n_2'} S_{n_1 n_2} S_{n_2 n_1=0} \times$$

$$\begin{aligned} & \times \frac{1}{2\omega_0 + \Delta_{2n_2 1n_1=0}} \frac{1}{2\omega_0 - \Delta_{2n_2 1n_1=0} + \Delta_{2n_2 1n_1}} \\ & \times \int_{-\infty}^{\infty} A^3(t_3) \exp(i\Delta_{2n_2' 1n_1=0} t_3) dt_3. \end{aligned} \quad (11)$$

Полная населенность P_2 конечного притягивающего электронного состояния [2] равна сумме населенностей колебательных состояний:

$$P_2 = \sum_{n_2'} |A_{n_2'}^{(3)}|^2. \quad (12)$$

3. Режимы фазовой модуляции

Простейшим типом фемтосекундных импульсов, используемых в фемтохимии, являются гауссовы импульсы с квадратичной модуляцией, для которых комплексная амплитуда (см. формулу (2))

$$A(t) = A_0 \exp\left(-\frac{t^2}{\tau^2}\right) \exp[-i\eta(t)], \quad \eta(t) = \frac{\gamma t^2}{2}. \quad (13)$$

Здесь τ – длительность импульса; γ – временной chirp.

Преобразование Фурье комплексной амплитуды (13) как функции $\Omega = \omega - \omega_0$ при частотах ω , достаточно близких к ω_0 , имеет вид

$$E(\Omega) = |E(\Omega)| \exp[i\varphi(\Omega)], \quad (14)$$

где

$$|E(\Omega)| \propto \exp\left(-\frac{\Omega^2}{\Delta\omega^2}\right); \quad \varphi(\Omega) = \frac{\beta\Omega^2}{2}; \quad (15)$$

$$\Delta\omega = \frac{(4 + \gamma^2\tau^4)^{1/2}}{\tau} \quad (16)$$

– спектральная ширина;

$$\beta = \frac{4\gamma\tau^4}{4 + \gamma^2\tau^4} \quad (17)$$

– так называемый спектральный chirp.

Рассмотрим несколько случаев.

Случай 1. Наиболее естественным способом исследования влияния фазовой модуляции гауссова фемтосекундного светового импульса на индуцируемые этим импульсом процессы представляется вариация временного chirpa γ при фиксированной длительности τ . Из (16) видно, что спектральная ширина импульса зависит от абсолютной величины chirpa $|\gamma|$. При этом чем больше $|\gamma|$, тем больше спектральная ширина импульса и меньше квадрат фурье-компоненты электрического поля.

Зависимость рассчитанной по формулам (11) и (12) вероятности возбуждения P_2 от спектрального chirpa β при варьировании временного chirpa γ и фиксированной длительности τ приведена на рис.2.

Случай 2. В экспериментах, посвященных исследованиям влияния фазовой модуляции на индуцируемые фемтосекундным импульсом процессы, обычно используется другой вариант фазовой модуляции (см., напр., [2, 4]), когда варьируется непосредственно спектральный chirp β при фиксированной спектральной ширине $\Delta\omega$. Как сле-

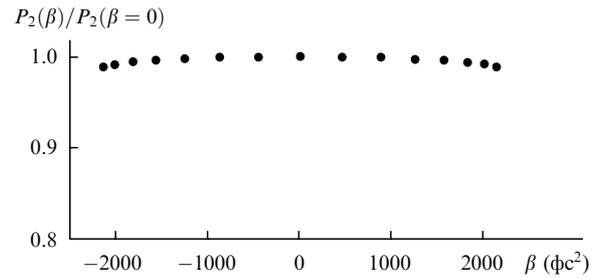


Рис.2. Зависимость населенности P_2 конечного электронного состояния от спектрального chirpa β при фазовой модуляции, сохраняющей длительность импульса.

дует из (15)–(17), при таком способе варьирования фазовой модуляции не меняется квадрат фурье-компоненты электрического поля, но растет длительность импульса. Результаты численных расчетов P_2 как функции β при фиксированной спектральной ширине импульса приведены на рис.3.

Сравнение рис.2 и 3 показывает, что фазовая модуляция импульса при фиксированной спектральной ширине (а не при постоянной длительности гауссова фемтосекундного импульса) существенно влияет на интегральную населенность P_2 . Следует отметить, что в обоих рассмотренных случаях зависимость P_2 от спектрального chirpa β симметрична относительно $\beta = 0$. Такая зависимость существенно отличается от той, которая имеет место для трехфотонного возбуждения через промежуточное резонансное состояние [5]. В последнем случае зависимость $P_2(\beta)$ существенно асимметрична.

Случай 3. Современные методики формирования фемтосекундных импульсов позволяют получать гораздо более сложную фазовую модуляцию. В частности, в экспериментальной работе [6] использовалась фазовая модуляция возбуждающего импульса, описываемая выражением

$$E(\Omega) = A_0 \exp\left(-\frac{\Omega^2}{\Delta\omega^2}\right) \exp[i\varphi(\Omega)], \quad (18)$$

$$\varphi(\Omega) = \alpha \cos(\xi\Omega - \delta),$$

где α – глубина модуляции; ξ – варьируемый параметр; фазовый сдвиг δ играет здесь роль параметра модуляции.

Расчеты P_2 проводились при тех же, что и в [6], значениях параметров возбуждающего импульса, описываемого формулой (18). Результаты расчетов приведены на рис.4. Полученная осциллирующая зависимость $P_2(\delta)$ аналогична наблюдавшейся в [6]. Следует отметить, что

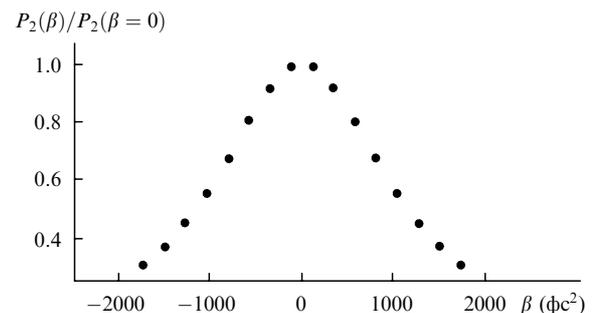


Рис.3. Зависимость населенности P_2 конечного электронного состояния от спектрального chirpa β при фазовой модуляции, сохраняющей спектральную ширину импульса.

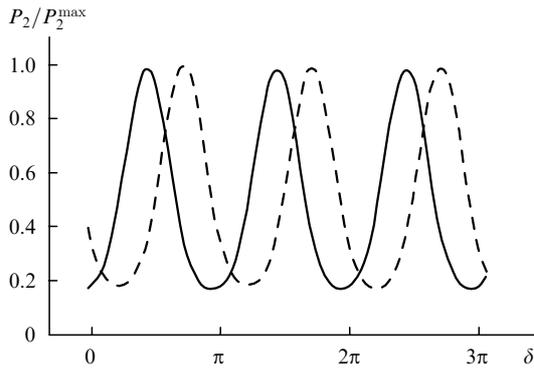


Рис.4. Зависимости населенности P_2 конечного электронного состояния от параметра модуляции δ для расстройок Δ_1 (сплошная кривая) и Δ_2 (штриховая кривая), приведенных на рис.5.

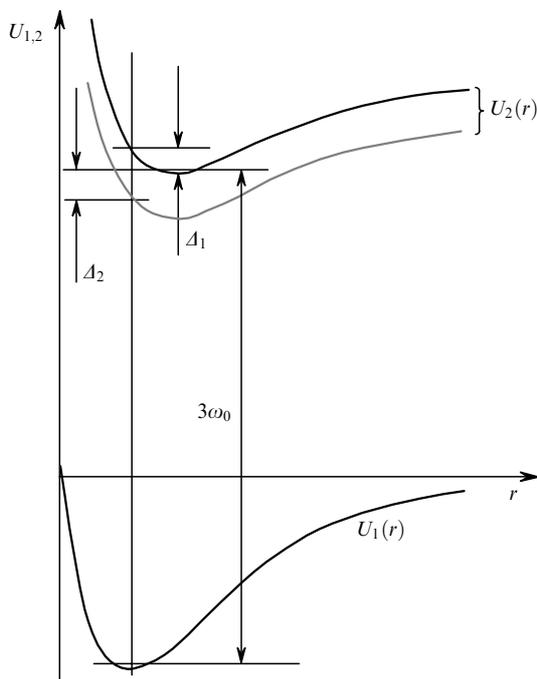


Рис.5. Модель двухэлектронных состояний с различными расстройками резонанса.

значения δ_{ex} , при которых имеют место экстремумы $P_2(\delta)$, зависят от расстройки резонанса (рис.5). Как показано в следующем разделе, при нулевой расстройке $\delta_{ex} = \pi/2 + \pi k$, где k – целое число.

4. Интерпретация эффекта фазовой модуляции в случаях 2 и 3

Численные расчеты продемонстрировали, что населенность P_2 конечного электронного состояния зависит от фазовой модуляции возбуждающего импульса. Эта зависимость может быть интерпретирована аналитически следующим образом. Рассмотрим интеграл

$$I = \int_{-\infty}^{\infty} A^3(t_3) \exp(iA_{2n'_2 1m_1=0} t_3) dt_3. \quad (19)$$

Это та часть выражения (11), которая зависит от фазовой модуляции. Подставляя фурье-образ $A(t_3)$ в (19), получаем

$$I = \int_{-\infty}^{\infty} dt_3 \int_{-\infty}^{\infty} d\Omega_1 \int_{-\infty}^{\infty} d\Omega_2 \int_{-\infty}^{\infty} d\Omega_3 |E(\Omega_1)||E(\Omega_2)||E(\Omega_3)| \times \exp\{i[\varphi(\Omega_1) + \varphi(\Omega_2) + \varphi(\Omega_3)]\} \times \exp[-i(\Omega_1 + \Omega_2 + \Omega_3)t_3] \exp(iA_{2n'_2 1m_1=0} t_3), \quad (20)$$

где $\Omega_i = \omega_i - \omega_0$ ($i = 1 - 3$). Интегрирование выражения (20) по t_3 дает

$$I = \int_{-\infty}^{\infty} d\Omega_1 \int_{-\infty}^{\infty} d\Omega_2 |E(\Omega_1)||E(\Omega_2)||E(A_{2n'_2 1m_1=0} - \Omega_1 - \Omega_2)| \times \exp\{i[\varphi(\Omega_1) + \varphi(\Omega_2) + \varphi(A_{2n'_2 1m_1=0} - \Omega_1 - \Omega_2)]\}. \quad (21)$$

Интеграл I имеет максимальное значение, когда аргумент комплексной экспоненты обращается в нуль:

$$\varphi(\Omega_1) + \varphi(\Omega_2) + \varphi(A_{2n'_2 1m_1=0} - \Omega_1 - \Omega_2) = 0. \quad (22)$$

Сравнивая выражение (22) с результатами численных расчетов, обсуждавшимися выше, получаем, что если $\varphi(\Omega) = \beta\Omega^2/2$, то уравнение (22) удовлетворяется при $\beta = 0$ независимо от значения расстройки $A_{2n'_2 1m_1=0}$. Следовательно, $P_2(\beta)$ имеет максимум при $\beta = 0$ (см. рис.3). Если же $\varphi(\Omega) = \alpha \cos(\gamma\Omega - \delta)$, то при $A_{2n'_2 1m_1=0} \approx 0$ максимумы $P_2(\delta)$ соответствуют $\delta \approx \pi/2 + \pi k$.

5. Обсуждение

Трехфотонное возбуждение через резонансное промежуточное состояние chirпированными фемтосекундными гауссовыми импульсами было исследовано в [5]. В этом случае результаты расчетов существенно зависят от формирования и эволюции колебательного волнового пакета в промежуточном электронном состоянии. Именно этой эволюцией обусловлена асимметричная относительно нулевого значения зависимость полученных результатов от chirпа.

В рассматриваемом нами случае промежуточное электронное состояние отсутствует, вследствие чего зависимость от chirпа симметрична относительно $\beta = 0$ (см. рис.2 и 3). При этом фазовая модуляция импульса при неизменной длительности гауссова импульса практически не влияет на результаты расчетов (см. рис.2). В то же время наблюдается их резкая зависимость от спектрального chirпа, если фазовая модуляция осуществляется при постоянной спектральной ширине импульса (см. рис.3). Этот эффект был назван в [6] многофотонной внутримпульсной интерференцией. Фактически полученные результаты показывают, что в случае многофотонного возбуждения без резонансных промежуточных состояний «чистая» фазовая модуляция, обусловленная линейным chirпированием, не влияет на конечный результат. Ведь при варьировании спектрального chirпа и постоянной спектральной ширине импульса происходит изменение его длительности.

В экспериментальной работе [6] была исследована флуоресценция возбуждаемых фазомодулированным фемтосекундным импульсом больших молекул, включая

протеины, в растворе. Получены зависимости интенсивности флуоресценции от параметра модуляции лазерного импульса, описываемого формулой (18). Оказалось, что они примерно одинаковы для разных молекул и очень похожи на зависимости, приведенные на рис.4. В связи с этим можно сделать вывод о том, что рассмотренная здесь простая модель с двумя электронными состояниями может использоваться для качественной интерпретации экспериментальных данных [6].

Работа была поддержана РФФИ (грант № 05-03-32389).

1. Zare R.N. *Science*, **279**, 1875 (1998).
2. Саркисов О.М., Уманский С.Я. *Успехи химии*, **70**, 515 (2001).
3. Pastric I., Brown E.J., Zhang Q., Dantus M. *J. Chem. Phys.*, **108**, 4375 (1998).
4. Гостев Ф.Е., Джайлаубеков А.Е., Петрухин А.Н., Титов А.А., Уманский С.Я., Саркисов О.М. *Хим. физика*, **19** (12), 11 (2000).
5. Кривогуз М.Н., Саркисов О.М., Уманский С.Я. *Хим. физика*, **23** (2), 86 (2004).
6. Walowicz K.A., Pastirk I., Lozovoy V.V., Dantus M. *J. Phys. Chem. A*, **106**, 9369 (2002).
7. Uzer T., Child M.S. *Mol. Phys.*, **41**, 1177 (1980).
8. Bieniek R.J. *Phys. Rev. A*, **23**, 2826 (1981).