

В. Г. Никифоров, В. С. Лобков, Ю. Г. Галяметдинов

ДВУХИМПУЛЬСНАЯ ПОЛЯРИЗАЦИОННАЯ ВРЕМЯРАЗРЕШЕННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ДВИЖЕНИЙ МОЛЕКУЛ О-ДИХЛОРБЕНЗОЛА

Ключевые слова: фемтосекундная спектроскопия, селективная спектроскопия, лазерный контроль, нерезонансное возбуждение, оптический эффект Керра, когерентная динамика молекул, жидкость.

Теоретический анализ предложенного нами четырехимпульсного нерезонансного лазерного возбуждения когерентных движений молекул в жидкости показал эффективность управления амплитудами откликов отдельных колебательных мод в сигнале ОЭК при слабом возбуждении вращательных откликов. На примере ортодихлорбензола выполнены расчет параметров ряда управляющих сценариев для селективной спектроскопии, моделирование сигнала ОЭК и оптических молекулярных откликов.

Key words: femtosecond spectroscopy, selective spectroscopy, laser control, non-resonant excitation, optical Kerr effect, coherent molecular dynamics, liquid.

We propose four-pulse non-resonant laser excitation of the coherent molecular motions in liquid. The theoretical analysis of four-pulse excitation reveals the effective control of the vibrational response amplitudes in the optical Kerr effect signal with weak excitation of the rotational responses. As an example we use orthodichlorobenzene to calculate the parameters of the control scenarios for selective spectroscopy and to model the optical Kerr effect signals and the optical molecular responses.

Введение

Одним из основных инструментов изучения динамики молекулярных систем является фемтосекундная лазерная техника. В частности, поляризационная времяразрешенная спектроскопия, основанная на оптической схеме «возбуждающий импульс – зондирующий импульс», позволяет регистрировать когерентные колебания и вращения молекул в конденсированных средах. Молекулярные движения возбуждаются нерезонансно, информация о динамике молекул извлекается путем регистрации оптического эффекта Керра (ОЭК). Возбуждающий импульс наводит в жидкости нестационарную анизотропию поляризуемости, затем пробный импульс зондирует ее величину спустя заданное время [1-3]. Сигнал ОЭК формируется благодаря нелинейному отклику среды – суммы откликов низкочастотных комбинационно-активных внутримолекулярных колебательных мод, ориентационной анизотропии молекул в среде, либраций молекул, а также электронной гиперполяризуемости молекул [4-6].

Известно, что многоимпульсное возбуждение позволяет управлять интенсивностями молекулярных откликов в совокупном сигнале [7]. Впервые такая техника была использована для выделения отклика отдельных мод в молекулярном кристалле α -перилена [8] и кристалле LiTaO_3 [9]. Двухимпульсное нерезонансное возбуждение в жидкости для управления амплитудой колебательных откликов в хлороформе, четыреххлоритом углероде и ортодихлорбензоле описано в работах [10-12]. В работе [13] теоретически рассмотрено применение многоимпульсных сценариев возбуждения вида

$$I_p(t) = I_{py}(t) + I_{px}(t), \quad (1)$$

$$I_{py}(t) = A_p \sum_{j=-N}^N \exp\left(-\frac{2j\tau_{12}}{\Gamma}\right) \exp\left(-\frac{(t-2j\tau_{12})^2}{\tau_1^2}\right),$$

$$I_{px}(t) = A_p \sum_{j=-N}^N \exp\left(-\frac{(1+2j)\tau_{12}}{\Gamma}\right) \exp\left(-\frac{(t-(1+2j)\tau_{12})^2}{\tau_1^2}\right),$$

где $I_{px}(t)$ и $I_{py}(t)$ – огибающие интенсивностей возбуждающих импульсов с линейной поляризацией вдоль осей x и y , $4N+2$ – число импульсов в последовательности, τ_{12} – задержка между соседними импульсами в последовательности, τ_1 – длительность каждого импульса, A_p – константа интенсивности. Показано, что такие последовательности целесообразно применять для усиления амплитуды одной из колебательных мод и подавления остальных колебательных и вращательных откликов. При этом селективность последовательности увеличивается с ростом ширины огибающего контура Γ и, соответственно, числа попадающих в контур импульсов.

На практике применение последовательностей вида (1) связано со следующими трудностями. Длительность импульса стандартного фемтосекундного лазера составляет 20-100 фс. Время действия последовательности импульсов, по крайней мере, не должно превышать времени релаксации колебательного отклика, которое составляет величину порядка 1 пс. Таким образом, возбуждающая последовательность ограничена 4-6 импульсами, что, по нашим оценкам, не достаточно для эффективного выделения отклика в сигнале. Помимо этого, в эксперименте существуют значительные технические сложности по сведению накачивающих импульсов в образце, что накладывает дополнительные требования к оптическим элементам.

В настоящей работе мы теоретически рассматриваем возможности четырехимпульсной последовательности возбуждения вида

$$I_p(t) = I_{py}(t) + I_{px}(t), \quad (2)$$

$$I_{px}(t) = A_1^x \operatorname{sech}\left(\frac{t}{\tau_1}\right) + A_2^x \operatorname{sech}\left(\frac{(t - \tau_{xx})}{\tau_1}\right),$$

$$I_{py}(t) = A_1^y \operatorname{sech}\left(\frac{(t - \tau_{xy})}{\tau_1}\right) + A_2^y \operatorname{sech}\left(\frac{(t - \tau_{xx} - \tau_{xy})}{\tau_1}\right),$$

где A_i – огибающие интенсивности импульсов, τ_{xx} – задержка между импульсами одинаковой поляризации, τ_{xy} – задержка между импульсами разной поляризации. Достоинством последовательности вида (2) по

сравнению с (1) является существенная простота технической реализации, поскольку она требует всего две линии задержки без специфичных оптических элементов. При этом, как будет показано ниже, последовательность (2) обеспечивает широкие возможности для управления когерентными движениями молекул в жидкости.

Теория

Возбуждающую последовательность (2) удобно рассматривать как последовательность двух пар импульсов, где параметры T_{xx} и T_{xy} задают задержку между импульсами в каждой паре и задержку между парами. В случае $T_{xx} < T_{xy}$, в одной паре будут импульсы х-поляризации, а в другой у- поляризации. Если $T_{xx} > T_{xy}$, то в каждой паре будут импульсы с х- и у-поляризации. Согласно [13], усиление амплитуды колебательной моды Ω_{osc} двумя импульсами одинаковой линейной поляризации с задержкой t_{12} происходит при задержке $t_{12} = 2\pi k / \Omega_{osc}$ (k - натуральное число). При выполнении условия $t_{12} = (\pi + 2\pi k) / \Omega_{osc}$ второй импульс будет подавлять амплитуду отклика моды Ω_{osc} в сигнале ОЭК. Для двух импульсов ортогональной линейной поляризации ситуация обратная – при задержке $t_{12} = 2\pi k / \Omega_{osc}$ происходит подавление, а при $t_{12} = (\pi + 2\pi k) / \Omega_{osc}$ амплитуда усиливается. Таким образом, пара импульсов с параллельной или ортогональной поляризацией может усиливать амплитуду колебательного отклика либо подавлять в зависимости от задержки. При этом импульсы с одинаковой поляризацией будут усиливать вращательный отклик, а импульсы с ортогональной – подавлять.

Важно отметить, что результатом действия многоимпульсной последовательности является суперпозиция результатов действий каждого импульса. Соответственно, действие от двух пар импульсов будет суперпозиция действий каждой пары. Это обстоятельство позволяет рассчитывать управляющие параметры последовательности (2) для манипулирования амплитудами вращательных и двух колебательных откликов. Обозначим усиление амплитуды моды Ω_{osc}^m одной парой импульсов символом (А), а подавление – символом (S). С другой стороны, в зависимости от задержки между первой и второй парами импульсов результатом действия всей последовательности для амплитуды моды Ω_{osc}^n будет усиление (А) или подавление (S). Таким образом, четырехимпульсную последовательность по результату действия можно представить, например, как (А-S), т.е. в каждой паре импульсы усиливают амплитуду моды Ω_{osc}^m и, вместе с этим, две пары импульсов подавляют моду Ω_{osc}^n . В последовательности из двух пар импульсов могут реализоваться четыре сценария: (А-А), (А-S), (S-А) и (S-S). Заметим, что результат действия (А) или (S) одной пары импульсов может достигаться импульсами параллельной и ортогональной поляризации, в зависимости от задержки между импульсами. Применение импульсов с разной поляризацией в последовательности (2) подавляет амплитуду вращательного отклика в сигнале ОЭК, что актуально для регистра-

ции слабых колебательных откликов или для молекул с большой асимметрией тензора поляризуемости, обуславливающей интенсивные вращательные отклики. Конкретный выбор сценария возбуждения обуславливается исследовательской задачей, целесообразностью эксперимента, соотношениями длительности импульсов и периодом колебаний и т.д. Например, последовательности вида (А-А) усиливают амплитуды двух колебательных мод и подавляют вращательный отклик. На наш взгляд такие сценарии рационально применять для уверенной регистрации слабых колебательных откликов в жидкостях со значительной асимметрией тензора поляризуемости молекул. Сценарии вида (А-S) и (S-А) подавляют амплитуды вращательного отклика и отклика одной из колебательных мод, что позволяет выделить в сигнале ОЭК, например, отклик слабой колебательной моды. Сценарии вида (S-S) подавляют амплитуды вращательного отклика и откликов двух колебательных мод. Они могут применяться для выделения отклика третьей колебательной моды в сигнале ОЭК.

Для демонстрации возможностей четырехимпульсной последовательности (2) проведем расчет действий сценариев (А-А), (А-S), (S-А) и (S-S) в ортодихлорбензоле. Выбор этой жидкости обусловлен следующими причинами. При комнатной температуре ортодихлорбензол – прозрачная жидкость в области 800 нм (частота генерации фемтосекундных импульсов Ti:Sa лазерами), молекулы которой обладают рядом низкочастотных комбинационно активных колебательных мод. Спектр комбинационного рассеяния ортодихлорбензола и параметры молекулярной динамики приведены в [12]. Для расчета молекулярных откликов мы использовали следующие параметры: частоты внутримолекулярных колебаний 150, 200 и 238 см^{-1} , время колебательной релаксации $T_{osc} = 1.3$ пс, время ориентационной релаксации $T_{or} = 2$ пс, функция распределения либрационных частот, состоящая из суммы двух максвелловских контуров, с параметрами $\Delta\Omega_{lib}^1 = 6.9$ и $\Delta\Omega_{lib}^2 = 16$.

Согласно [6, 13], краткое описание сигнала ОЭК при многоимпульсном возбуждении сводится к следующему. Сигнал ОЭК $S_{OKE}(\tau)$, где τ - задержка между первым импульсом накачки и пробным импульсом, является сверткой оптических молекулярных откликов среды $R_i(t)$, пробного импульса $E_0(t)$ и импульса поля локального осциллятора $E_{lo}(t)$:

$$S_{OKE}(\tau) \propto \int_{-\infty}^{\infty} E_{lo}(t-\tau) E_0(t-\tau) \sum_i R_i(t) dt \quad (3)$$

Для импульсной последовательности (2) выражение для функции $f_{ex}(t)$, возбуждающей молекулярные отклики $R_i(t)$, имеет вид:

$$f_{ex}(t) = I_{px}(t) - I_{py}(t) \quad (4)$$

Электронный отклик $R_{el}(t)$ пропорционален коэффициенту «мгновенной» электронной кубической гиперполяризуемости γ и возбуждающей функции $f_{ex}(t)$:

$$R_{el}(t) \propto \gamma \cdot f_{ex}(t) \quad (5)$$

Функция отклика внутримолекулярных колебаний $R_{osc}(t)$ имеет вид:

$$R_{osc}(t) \propto \sum_{i=1}^N r_{osc}(\Omega_{osc}^i, \tau_{osc}^i, \alpha_{osc}^i, t), \quad (6)$$

$$r_{osc}(\Omega_{osc}, \tau_{osc}, \alpha_{osc}, t) = (\alpha_{osc})^2 (\Omega_{osc}^2 - \tau_{osc}^{-2})^{-1/2} \cdot \int_0^{\infty} f_{ex}(t-t') \cdot \exp\left(-\frac{t'}{\tau_{osc}}\right) \cdot \sin\left[(\Omega_{osc}^2 - \tau_{osc}^{-2})^{1/2} \cdot t'\right] \cdot dt',$$

где N – количество колебательных мод, α_{osc}^i – коэффициент, характеризующий изменение поляризуемости молекулы при осцилляции i -й моды; Ω_{osc}^i и τ_{osc}^i – частота колебания и время релаксации i -й моды. Поскольку молекулы обладают анизотропией поляризуемости $\Delta\alpha \neq 0$, лазерный импульс создает ориентационную анизотропию молекул. Данный молекулярный отклик описывается следующим выражением:

$$R_{or}(t) \propto \Delta\alpha^2 \int_0^{\infty} f_{ex}(t-t') \exp\left(-\frac{t'}{\tau_{or}}\right) dt', \quad (7)$$

где τ_{or} – время релаксации ориентационного отклика. В жидкости возбуждаются либрации молекул. Распределение либрационных частот описывается функцией $\rho(\Omega_{lib})$, которая отражает локальную неоднородность среды:

$$R_{lib}(t) \propto \int_0^{\infty} d\Omega_{lib} \rho(\Omega_{lib}) r_{lib}(\Omega_{lib}, t), \quad (8)$$

$$r_{lib}(\Omega_{lib}, t) = \Delta\alpha^2 \Omega_{lib}^{-1} \int_0^{\infty} f_{ex}(t-t') \cdot \sin[\Omega_{lib} \cdot t'] \cdot dt',$$

$$\rho(\Omega_{lib}) \propto \Omega_{lib}^{-2} \left(\exp\left\{-\Omega_{lib}^2 / 2(\Delta\Omega_{lib}^1)^2\right\} + \exp\left\{-\Omega_{lib}^2 / 2(\Delta\Omega_{lib}^2)^2\right\} \right).$$

На рисунке 1 показаны варианты сценариев в ортодихлорбензоле, параметры возбуждающих последовательностей приведены в подписях к рисунку. В сценарии (A-A) реализовано одновременное усиление амплитуд двух колебательных мод 150 и 200 см^{-1} . В этом сценарии параметр $\tau_{xx} = 222$ фс определяет задержку между парами импульсов и соответствует режиму усиления моды 150 см^{-1} . Параметр $\tau_{xy} = 83$ фс задает задержку между импульсами в каждой паре и соответствует усилению моды 200 см^{-1} .

В сценарии (A-S) происходит усиление моды 150 см^{-1} и подавление моды 200 см^{-1} . В отличие от предыдущего сценария здесь параметр $\tau_{xx} = 222$ фс задает задержку между импульсами в каждой паре и также соответствует режиму усиления амплитуды моды 150 см^{-1} . Задержку между импульсами определяет параметр $\tau_{xy} = 500$ фс определяющий режим подавления амплитуды моды 200 см^{-1} . В сценарии (S-A) параметр $\tau_{xx} = 111$ фс определяет задержку между импульсами в паре и обеспечивает режим подавления моды 150 см^{-1} . Параметр $\tau_{xy} = 250$ фс задает задержку между парами и отвечает за усиление амплитуды моды 200 см^{-1} . Наконец, в сценарии (S-S) параметр $\tau_{xx} = 111$ фс опять определяет задержку между импульсами в паре и задает режим подавления амплитуды моды 150 см^{-1} . При этом параметр $\tau_{xy} = 168$ фс определяет задержку между парами и подавляет амплитуду моды 200 см^{-1} . Отметим, что при подавлении амплитуды низкочастотных мод 150 и 200 см^{-1} в сигнале ОЭК проявляется слабый отклик моды 238 см^{-1} . Также обращаем внимание, что применение во всех сценариях импульсов с x - и y -поляризацией подавляет

амплитуды вращательных откликов R_{lib} и R_{or} , что является важным условием селективной регистрации колебательных откликов.

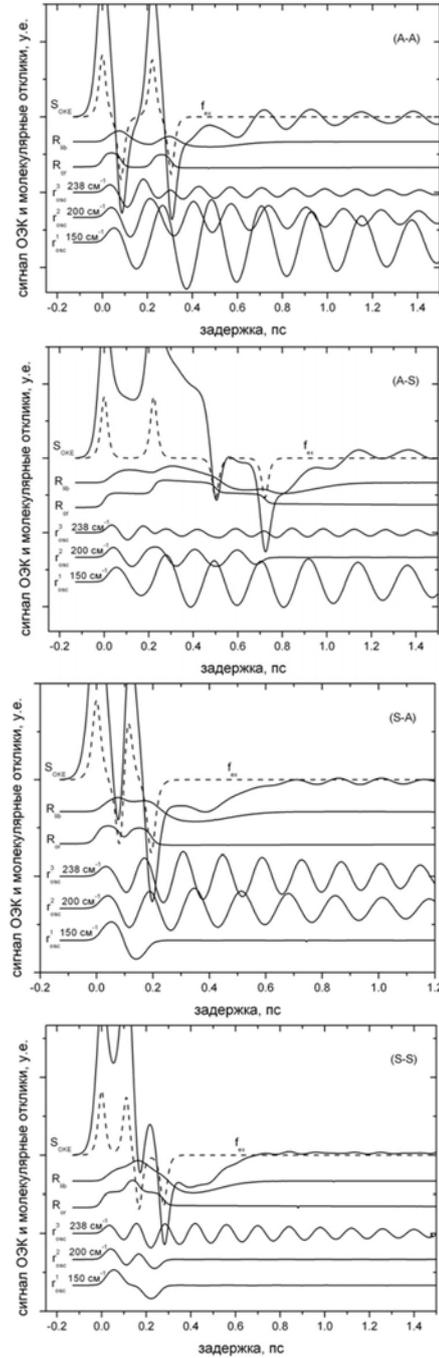


Рис. 4 - Рассчитанный сигнал ОЭК и молекулярные отклики в ортодихлорбензоле при возбуждении последовательностью четырех импульсов с параметром длительности $\tau_i = 13$ фс в сценариях:
(A-A) - $\tau_{xx} = 222$ фс, $\tau_{xy} = 83$ фс, $A_1^x = A_1^y = 1$, $A_2^x = A_2^y = 0.92$;
(A-S) - $\tau_{xx} = 222$ фс, $\tau_{xy} = 500$ фс, $A_1^x = A_2^x = 1$, $A_1^y = A_2^y = 0.65$;
(S-A) - $\tau_{xx} = 111$ фс, $\tau_{xy} = 250$ фс, $A_1^x = A_1^y = 1$, $A_2^x = A_2^y = 0.92$;
(S-S) - $\tau_{xx} = 111$ фс, $\tau_{xy} = 167$ фс, $A_1^x = 1$, $A_2^x = 0.92$, $A_1^y = 0.85$, $A_2^y = 0.78$

Заключение

На основании проведенного теоретического анализа четырехимпульсных последовательностей вида (2) мы пришли к следующему заключению. Для экспериментальной реализации четырехимпульсной последовательности (2) требуется две линии задержки, что является преимуществом при создании экспериментальной установки и её настройки, например, перед четырехимпульсной последовательностью вида (1). Вместе с тем последовательность (2) обеспечивает множество эффективных вариантов управления амплитудами молекулярных откликов в жидкости. Заметим, что, согласно нашим оценкам, для эффективного управления амплитудами молекулярных откликов последовательностью (1) четырех импульсов не достаточно. Последовательность (2) обеспечивает сценарии (A-A) одновременного усиления амплитуд двух колебательных мод, сценарии (A-S), (S-A) выделения в сигнале ОЭК отклика одной из двух колебательных мод и сценарии (S-S) подавления двух колебательных мод и усиление амплитуды третьей моды. Во всех реализуемых сценариях происходит либо полное подавление, либо слабое возбуждение амплитуд вращательных откликов. Рассмотренное селективное четырехимпульсное управление состоянием среды служит надежным основанием для селективной спектроскопии когерентных молекулярных движений в жидкости. Считаем, что применение сценариев, основанных на последовательности (2), является существенным прогрессом в развитии фемтосекундной времяразрешенной нерезонансной поляризационной спектроскопии.

Работа поддержана грантами НШ-5602.2012.2, РФФИ № 12-03-31313 мол_а и РФФИ №12-07-97017_поволжье_а.

Литература

1. R. Ruhman, L.R. Williams, A.G. Joly, B. Kohler, K.A. Nelson, *The Journal of Physical Chemistry*, **91**, 2237-2240 (1987).
2. D. McMorrow, W.T. Lotshaw, G.A. Kenney-Wallace, *IEEE J. Quantum Electronics*, **24**, 443-454 (1988).
3. R. Righini, *Science*, **262**, 1386-1390 (1993).
4. T. Steffen, J.T. Fourkas, K. Duppen, *Journal of Chemical Physics*, **105**, 17, 7364-7382 (1996).
5. Y. Tanimura, S. Mukamel, *Physical Review E*, **47**, 118-136 (1993).
6. В.Г. Никифоров, В.С. Лобков, *Квантовая Электроника*, **36**, 984-988 (2006).
7. H. Kawashima, M.M. Wefers, K.A. Nelson, *Annual Review of Physical Chemistry*, **46**, 627-656 (1995).
8. A.M. Weiner, D.E. Leaird, G.P. Wiederrecht, K.A. Nelson, *Science*, **247**, 1317-1319 (1990).
9. G.P. Wiederrecht, T.P. Dougherty, L. Dhar, K.A. Nelson, D.E. Leaird, A.M. Weiner, *Physical Review B*, **51**, 916-931 (1995).
10. V.G. Nikiforov, A.G. Shmelev, G.M. Safiullin, V.S. Lobkov, *Applied Physics Letters*, **100**, 081904-1 (2012).
11. В.Г. Никифоров, А.Г. Шмелёв, Г.М. Сафиуллин, В.С. Лобков, *Квантовая Электроника*, **42**, 332-336 (2012).
12. В.Г. Никифоров, А.Г. Шмелёв, Г.М. Сафиуллин, В.С. Лобков, Ю.Г. Галяметдинов *Вестник Казанского технологического университета*, **15**, 18, 52-55 (2012).
13. В.Г. Никифоров, *Квантовая Электроника*, **43**, 177-183 (2013).

© В. Г. Никифоров - канд. физ.-мат. наук, старший научный сотрудник лаборатории быстротекающих молекулярных процессов, ФГБУН Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского КазНЦ РАН; В. С. Лобков - канд. физ.-мат. наук, зав. лабораторией быстротекающих молекулярных процессов, ФГБУН Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского КазНЦ РАН; Ю. Г. Галяметдинов - д-р хим. наук, проф., зав. каф. физической и коллоидной химии КНИТУ, yugal2002@mail.ru.