

Введение Фемтосекундная лазерная техника широко применяется для исследования процессов с фемто- и пикосекундными временами релаксации. Одним из основных методов изучения времяразрешенных откликов системы является оптическая схема «возбуждающий импульс – пробный импульс». В частности, к таким методам относится поляризационная времяразрешенная спектроскопия когерентных колебаний и вращений молекул в конденсированных средах с нерезонансным возбуждением молекулярных откликов лазерными импульсами и регистрацией оптического эффекта Керра (ОЭК) [1, 2]. В традиционном методе одноимпульсное возбуждение наводит в жидкости нестационарную анизотропию поляризуемости, величина которой зондируется слабым пробным импульсом в заданный момент времени [3-5]. Сигнал ОЭК формируется благодаря нелинейному отклику среды - суммы откликов низкочастотных комбинационно-активных внутримолекулярных колебательных мод, ориентационной анизотропией молекул в среде, либраций молекул, а также электронной гиперполяризуемости молекул [6-8]. Как правило, фемтосекундный импульс обладает достаточной спектральной шириной для одновременного возбуждения ряда оптических откликов. В свою очередь регистрация суперпозиции откликов создает трудности при разложении совокупного сигнала на составляющие компоненты. Проблему регистрации отдельных откликов можно решить с помощью селективного многоимпульсного возбуждения [9]. Сценарии возбуждения подбираются таким образом, чтобы в заданном состоянии системы из совокупности оптических откликов регистрировался только один. Впервые такая техника была использована для выделения отклика отдельных мод в молекулярном кристалле  $\alpha$ -перилена [10] и кристалле  $\text{LiTaO}_3$  [11]. Двухимпульсное нерезонансное возбуждение в жидкости для управления амплитудой колебательных откликов в хлороформе и четыреххлористом углероде описано в работах [12, 13]. В этих экспериментах использовались импульсы с идентичной линейной поляризацией, сценарии возбуждения задавались путем вариации относительной интенсивности импульсов и задержки между ними. Однако сценарии с импульсами идентичной поляризации не позволяют управлять амплитудами вращательных откликов. В настоящей работе решается задача по селективному управлению амплитудой не только колебательных, но и вращательных молекулярных откликов при нерезонансном возбуждении. Для этой цели впервые применяются два возбуждающих импульса с ортогональной линейной поляризацией в экспериментах по наблюдению ОЭК. В качестве среды был использован о-дихлорбензол – жидкость при комнатной температуре, молекулы которой обладают рядом низкочастотных комбинационно активных колебательных мод. Экспериментальная часть

Экспериментальное исследование проводилось при комнатной температуре с использованием  $\text{Ti:Sa}$  лазера (Avesta LTD), накачиваемого второй гармоникой  $\text{Nd:YAG}$  лазера. Выходная мощность лазера накачки - 3,9 Вт. Средняя энергия

импульса длительностью 30 фс на несущей длине волны 790 нм составила  $4 \times 10^{-9}$  Дж. В эксперименте использована оптическая схема «два возбуждающих импульса – пробный импульс», где управляющими параметрами являются интенсивности, длительности, поляризации импульсов и задержки между ними. Возбуждающие лучи с ортогональной линейной поляризацией и пробный луч фокусировались линзой в образце, угол сведения составил 3 - 4 градуса. Состояние среды после действия возбуждающих импульсов регистрировалось по изменению сигнала оптического эффекта Керра, т.е. интенсивности пробного импульса, прошедшего через поляризатор, образец и анализатор. Для улучшения отношения сигнал/шум применялась техника оптического гетеродинамирования (с помощью пластинки  $\lambda/4$  поле пробного импульса смешивалось с полем локального осциллятора, поляризация которого перпендикулярна поляризации пробного импульса, а фаза имеет сдвиг  $\pi/2$  по отношению к полю пробного импульса) и синхронное детектирование. Рис. 1 - Спектр комбинационного рассеяния о-дихлорбензола В качестве образцов применялась прозрачная в области 800 нм чистая жидкость о-дихлорбензол  $C_6H_4Cl_2$ . На рис. 1, где показан спектр комбинационного рассеяния о-дихлорбензола, видны линии комбинационно активных внутримолекулярных колебаний 150, 200, 238, 332, 426, 468 и 484  $cm^{-1}$ . На рис. 2 представлены сигнал ОЭК при традиционном одноимпульсном возбуждении и мнимая компонента Фурье-преобразования этого сигнала. Из рис. 2б видно, что фемтосекундный импульс накачки отчетливо возбуждает внутримолекулярную моду 150  $cm^{-1}$ , при этом амплитуда отклика моды 200  $cm^{-1}$  примерно в три раза слабее амплитуды отклика моды 150  $cm^{-1}$ , а амплитуда отклика 238  $cm^{-1}$  теряется на фоне шума. Остальные отклики колебательных мод не возбуждаются. Помимо колебательных откликов в сигнале ОЭК присутствует отклик гиперэлектронной поляризуемости, который обусловлен зондированием молекул пробным импульсом во время действия возбуждающего импульса. Этот отклик имеет форму симметричной автокорреляционной функции импульсов с максимумом в точке нулевой задержки, где происходит максимальное перекрытие пробного и возбуждающего импульсов. Отметим, что максимум сигнала ОЭК в области нулевой задержки обусловлен этим откликом. Отклик когерентных молекулярных либраций возникает сразу после действия возбуждающего импульса в области задержек 50-450 фс. Данный отклик присутствует в сигнале ОЭК как характерный спадающий «горб» после максимума в области нулевых задержек. Следующий вращательный отклик связан с наведением ориентационной анизотропией молекул вдоль направления поляризации лазерного поля накачивающего импульса. В отсутствии лазерного поля ориентационная анизотропия молекул уменьшается из-за вращательной диффузии молекул. В нашем случае время релаксации ориентационного отклика составляет 2-3 пс, и он представлен в сигнале ОЭК как экспоненциально

спадающая подложка, на которую накладываются остальные отклики. Рис. 2 - Сигнал ОЭК о-дихлорбензола при одноимпульсном возбуждении (а). Мнимая часть Фурье-преобразования сигнала ОЭК (б) На рис. 3а показан сигнал ОЭК при возбуждении импульсами ортогональной поляризации с задержкой 80 фс. Интенсивность второго импульса составила 75% от интенсивности первого. Данные условия возбуждения позволили подавить ориентационный отклик. При этом за счет конструктивной интерференции внутримолекулярных колебаний, возбуждаемых первым и вторым импульсами накачки, увеличивается амплитуда откликов колебательных мод 150 и 200 см<sup>-1</sup>. В частности, на рис. 3б, где показана мнимая часть Фурье-преобразования, видно, что спектральная амплитуда колебательной моды 200 см<sup>-1</sup> превышает амплитуду моды 150 см<sup>-1</sup>.

Рис. 3 - Сигнал ОЭК о-дихлорбензола, задержка между двумя возбуждающими импульсами 80 фс, интенсивность второго импульса составила 75% от интенсивности первого (а). Мнимая часть Фурье-преобразования сигнала ОЭК (б) На рис. 4а показан сигнал ОЭК при возбуждении импульсами с ортогональной поляризацией с задержкой 190 фс и 70%-ной интенсивностью второго импульса относительно первого. Это условие возбуждения за счет деструктивной интерференции когерентных колебаний, возбуждаемых первым и вторым импульсами накачки, подавляет амплитуды колебательных откликов 150 и 200 см<sup>-1</sup> (см. рис. 4б). Одновременно происходит подавление амплитуды ориентационного отклика. Таким образом, в сигнале ОЭК явно выделяется времяразрешенный либрационный отклик, следующий сразу после действия второго импульса на рис. 4а. На рис. 3б и 4б либрационному отклику соответствует линия в области частот 70-130 см<sup>-1</sup>, которая характеризует частоты либрационных колебаний молекул о-дихлорбензола.

Рис. 4 - Сигнал ОЭК о-дихлорбензола, задержка между двумя возбуждающими импульсами 190 фс, интенсивность второго импульса составила 70% от интенсивности первого (а). Мнимая часть Фурье-преобразования сигнала ОЭК (б) Заключение Проведенные исследования молекулярных колебаний и вращений на примере молекул о-дихлорбензола при комнатной температуре показывают, что возбуждение двумя лазерными импульсами с ортогональной поляризацией позволяет манипулировать амплитудами оптических откликов, составляющих сигнал ОЭК. На основании чего во времяразрешенном сигнале происходит выделение отдельных откликов молекул, т.е. осуществляется селективная спектроскопия молекулярных движений в жидкости. В эксперименте на примере рис. 3 показано подавление амплитуды ориентационного отклика и выделение амплитуд откликов внутримолекулярных колебаний с частотами 150 и 200 см<sup>-1</sup>. Другой сценарий возбуждения, показанный на рис. 4, демонстрирует явное выделение либрационного отклика, когда амплитуды колебательных и ориентационных откликов оказываются подавленными. Отметим, что подавление ориентационного отклика позволяет с помощью Фурье-анализа

оценить область либрационных частот (см. рис. 3б и 4б), что невозможно сделать при одноимпульсном возбуждении (см. рис. 2б). Механизм двухимпульсного управления амплитудами молекулярных откликов заключается в следующем. Вторым возбуждающим импульсом создается конструктивная либо деструктивная интерференция когерентных внутримолекулярных колебаний, в результате чего амплитуда результирующего колебательного отклика может увеличиваться либо уменьшаться. Управляющими параметрами, влияющими на амплитуду отклика, являются относительные интенсивности возбуждающих импульсов и время задержки между ними. Вторым возбуждающим импульсом, имеющим линейную поляризацию, ортогональную поляризации первого импульса, ориентирует молекулы вдоль направления своей поляризации. Это приводит к уменьшению ориентационной анизотропии среды, вызванной первым импульсом и, в свою очередь, подавлению амплитуды ориентационного отклика в сигнале ОЭК. В этом случае управляющими параметрами являются поляризация второго импульса, относительные интенсивности возбуждающих импульсов и задержка между импульсами. Таким образом, вариация ключевых параметров обеспечивает разные сценарии возбуждения и подавления оптических откликов, что создает условия для селективной поляризационной времяразрешенной спектроскопии движений молекул в жидкости.