

В. Г. Никифоров, А. Г. Шмелёв, Г. М. Сафиуллин,
В. С. Лобков, Ю. Г. Галяметдинов

ДУХИМПУЛЬСНАЯ ПОЛЯРИЗАЦИОННАЯ ВРЕМЯРАЗРЕШЕННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ДВИЖЕНИЙ МОЛЕКУЛ О-ДИХЛОРБЕНЗОЛА

Ключевые слова: поляризационная времяразрешенная спектроскопия, двухимпульсное нерезонансное возбуждение, о-дихлорбензол, молекулярное движение, оптический эффект Керра.

Впервые представлены результаты фемтосекундной лазерной спектроскопии колебательных и вращательных движений молекул о-дихлорбензола при комнатной температуре на основе нерезонансного возбуждения двумя импульсами длительностью 30 фс с ортогональной линейной поляризацией. Времяразрешенный сигнал оптических откликов молекулярных движений основывался на регистрации оптического эффекта Керра (ОЭК). Показано, что вариация задержки между возбуждающими импульсами и их относительной интенсивности позволяет осуществлять управление амплитудами откликов в сигнале ОЭК и проводить селективную спектроскопию молекулярных движений.

Key words: time-resolved polarization spectroscopy, double-pulse nonresonant excitation, o-dichlorobenzene, molecular motion, optical Kerr effect.

For the first time the results of femtosecond laser spectroscopy of the vibration and rotational motion of o-dichlorobenzene molecules at room temperature based on the nonresonant excitation by two impulse signals of 30 fs with orthogonal plane polarization are presented. The time-resolved signal of the optical responses of the molecular motion is based on the registration of the optical Kerr effect (OKE). It was shown that the variation of the delay between the excitation pulses and their relative efficiency allows to manage the range of OKE signal response and to carry out the selective spectroscopy of the molecular motion.

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 α -перилена [10] и кристалле 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 Ti:Sa лазера (Avesta LTD), накачиваемого второй гармоникой Nd:YAG лазера. Выходная мощность лазера накачки - 3,9 Вт. Средняя энергия импульса длительностью 30 фс на несущей длине волны 790 нм составила 4×10^{-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 л/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.

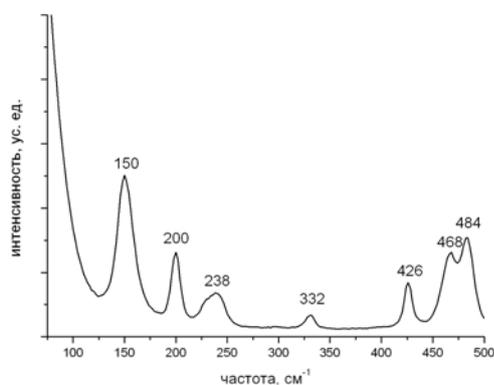


Рис. 1 - Спектр комбинационного рассеяния о-дихлорбензола

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 отсутствие 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.

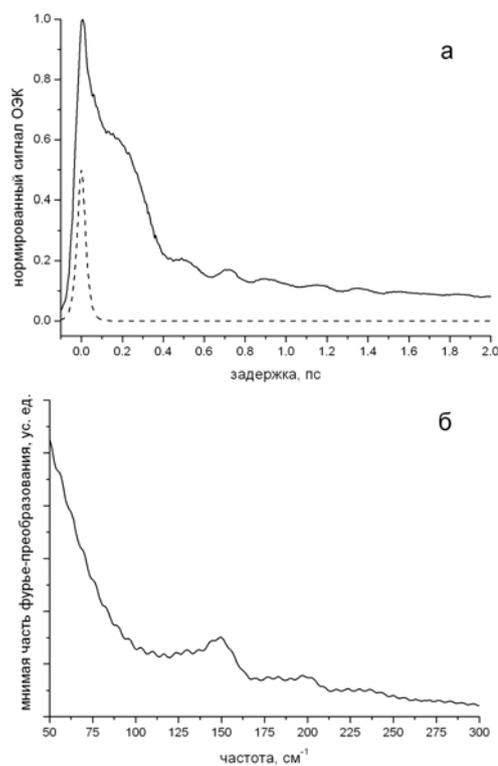


Рис. 2 - Сигнал ОЭК о-дихлорбензола при одноимпульсном возбуждении (а). Мнимая часть Фурье-преобразования сигнала ОЭК (б)

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 cm^{-1} . В частности, на рис. 3б, где показана мнимая часть Фурье-преобразования, видно, что спектральная амплитуда колебательной моды 200 cm^{-1} превышает амплитуду моды 150 cm^{-1} .

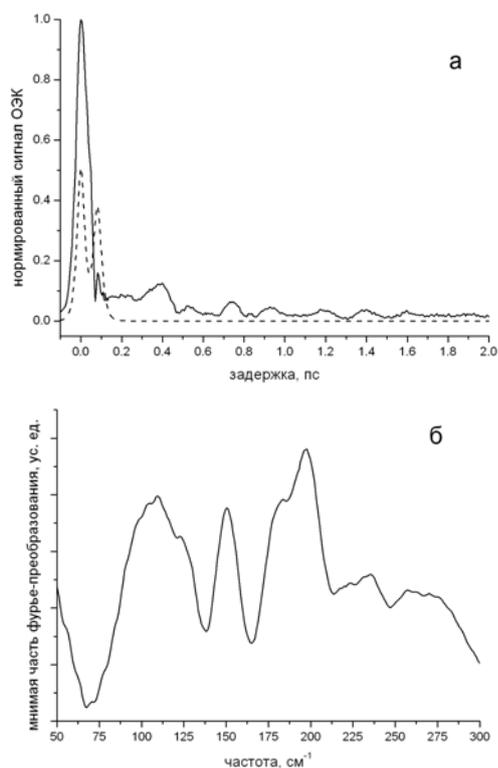


Рис. 3 - Сигнал ОЭК о-дихлорбензола, задержка между двумя возбуждающими импульсами 80 фс, интенсивность второго импульса составила 75% от интенсивности первого (а). Мнимая часть Фурье-преобразования сигнала ОЭК (б)

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^{-1} (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^{-1} , которая характеризует частоты либрационных колебаний молекул о-дихлорбензола.

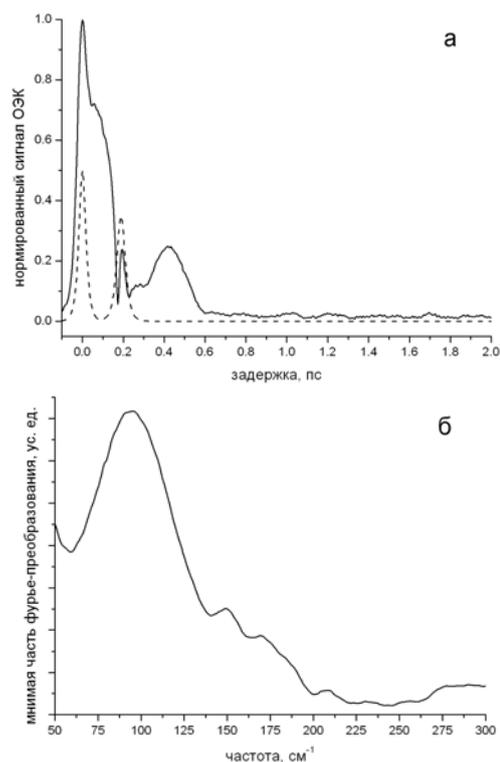


Рис. 4 - Сигнал ОЭК о-дихлорбензола, задержка между двумя возбуждающими импульсами 190 фс, интенсивность второго импульса составила 70% от интенсивности первого (а). Мнимая часть Фурье-преобразования сигнала ОЭК (б)

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^{-1} . 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. Второй возбуждающий импульс создает конструктивную либо деструктивную интерференцию 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. Второй возбуждающий импульс, имеющий 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.

Работа поддержана грантами ЦКП ПФУ, НШ-5602.2012.2, РФФИ № 11-03-00597-а, РФФИ № 12-03-31313 мол_а и РФФИ №12-07-97017 р_поволжье_а.

Литература

1. А.Р. Шагидуллин, С.А. Кацюба, *Вестник Казанского технологического университета*, 8, 13-16 (2011).
2. А.Р. Шагидуллин, С.А. Кацюба, *Вестник Казанского технологического университета*, 8, 7-12 (2011).
3. R. Ruhman, L.R. Williams, A.G. Joly, B. Kohler, K.A. Nelson, *The Journal of Physical Chemistry*, **91**, 2237-2240 (1987).
4. D. McMorro, W.T. Lotshaw, G.A. Kenney-Wallace, *IEEE J. Quantum Electronics*, **24**, 443-454 (1988).
5. R. Righini, *Science*, **262**, 1386-1390 (1993).
6. T. Steffen, J.T. Fourkas, K. Duppen, *Journal of Chemical Physics*, **105**, 17, 7364-7382 (1996).
7. Y. Tanimura, S. Mukamel, *Physical Review E*, **47**, 118-136 (1993).
8. В.Г. Никифоров, В.С. Лобков, *Квантовая Электроника*, **36**, 984-988 (2006)
9. H. Kawashima, M.M. Wefers, K.A. Nelson, *Annual Review of Physical Chemistry*, **46**, 627-656 (1995)
10. A.M. Weiner, D.E. Leaird, G.P. Wiederrecht, K.A. Nelson, *Science*, **247**, 1317-1319 (1990).
11. G.P. Wiederrecht, T.P. Dougherty, L. Dhar, K.A. Nelson, D.E. Leaird, A.M. Weiner, *Physical Review B*, **51**, 916-931 (1995).
12. V.G. Nikiforov, A.G. Shmelev, G.M. Safullin, 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).

© **В. Г. Никифоров** - канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотр. лаб. быстропротекающих молекулярных процессов, ФГБУН Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского КазНЦ РАН; **А. Г. Шмелёв** – мл. науч. сотр. той же лаборатории; **Г. М. Сафиуллин** - канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотр. той же лаборатории; **В. С. Лобков** - канд. физ.-мат. наук, зав. лаб. быстропротекающих 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.