

# Многоимпульсная поляризационная селективная спектроскопия колебательно-вращательных откликов молекул в жидкости

В.Г.Никифоров

*Проведен теоретический анализ управления амплитудами времяразрешенных оптических откликов в жидкости путем нерезонансного воздействия на систему последовательности фемтосекундных импульсов с параллельной и ортогональной поляризациями. Управляющими параметрами, задающими сценарии возбуждения, являются длительности импульсов, их относительные интенсивности, поляризации и задержки между импульсами. Показано, что выбором определенных сценариев возбуждения система приводится в состояние, при котором из совокупности откликов когерентных внутримолекулярных комбинационно активных колебательных мод, когерентных молекулярных либраций и ориентационных вращений регистрируется только один отклик.*

**Ключевые слова:** поляризационная селективная спектроскопия, колебательно-вращательные отклики молекул в жидкости, оптический эффект Керра.

## 1. Введение

В настоящее время фемтосекундная лазерная техника широко применяется для исследования процессов с фемто- и пикосекундными временами релаксации. Одним из основных методов изучения времяразрешенных оптических откликов является использование схемы возбуждающий импульс – зондирующий импульс. Как правило, фемтосекундный импульс имеет достаточную спектральную ширину для одновременного возбуждения ряда оптических откликов. В свою очередь регистрация суперпозиции откликов создает трудности при разложении совокупного сигнала на составляющие. Проблему регистрации отдельных откликов можно решить с помощью селективного многоимпульсного возбуждения [1]. В этом случае определенный сценарий возбуждения задается параметрами импульсной последовательности: интенсивностью импульсов, задержкой между ними и т. д. 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 [2] и кристалле  $\text{LiTaO}_3$  [3].

В жидкости колебательные и вращательные отклики при комнатной температуре имеют субпикосекундные времена релаксации. Это приводит к определенным трудностям при широком применении многоимпульсного возбуждения для исследования внутримолекулярных колебаний, молекулярных вращений и либраций. Недавно двухимпульсное возбуждение было реализовано для управления амплитудой колебательных откликов в хлороформе [4] и четыреххлористом углероде [5]. В этих экспериментах использовались импульсы с идентичной линейной поля-

ризацей, сценарии возбуждения задавались путем вариаций относительной интенсивности импульсов и задержки между ними. Зондирование среды осуществлялось пробным импульсом по регистрации оптического эффекта Керра (ОЭК) [6–8]. Эксперименты [4, 5] показали, что двухимпульсное возбуждение позволяет усиливать/подавлять отклик колебательных мод, в результате чего в ОЭК-сигнале удается выделить отклик заданной моды. Помимо этого при задержках порядка полупериода внутримолекулярных колебаний возможно полное подавление колебательного отклика и выделение вращательного.

Следует отметить, что сценарии с использованием импульсов с идентичной поляризацией не позволяют управлять амплитудой вращательных откликов, поскольку действие каждого импульса приводит к увеличению интенсивности этих откликов. В работе [9] экспериментально показано, что использование импульсов с ортогональной поляризацией уменьшает амплитуды вращательных откликов. Таким образом, экспериментальные работы [4, 5, 9] указывают на то, что для селективной спектроскопии колебательных и вращательных молекулярных откликов в жидкости при нерезонансном возбуждении необходимо использовать импульсы как с параллельной, так и с ортогональной поляризацией. Этим обусловлен главный мотив настоящей работы – теоретический анализ молекулярных откликов в ОЭК-сигнале при возбуждении последовательностью импульсов с параллельной и ортогональной поляризациями. Приведены также примеры моделирования сценариев возбуждения импульсными последовательностями для селективной спектроскопии времяразрешенных откликов в жидкости.

## 2. Теория

Анализ ОЭК-сигнала основан на моделировании суперпозиции электронного отклика и отклика когерентных молекулярных колебаний и вращений. Существует ряд подходов для расчета ОЭК-сигнала (см., напр., [10–13]). В нашем случае описание времяразрешенного оптического

В.Г.Никифоров. Казанский физико-технический институт КНЦ РАН, Россия, 420029 Казань, Сибирский Тракт, 10/7; e-mail: vgnik@mail.ru

отклика среды опирается на модель независимых колебательных и вращательных движений молекул в жидкости [14], которая позволяет вычислять оптический отклик при многоимпульсном возбуждении. Моделирование сценариев возбуждения последовательностью импульсов с идентичной линейной поляризацией описано в работах [4, 5, 15]. Отметим, что теоретический анализ ОЭК-сигнала в жидкости при возбуждении импульсами с ортогональной поляризацией в литературе отсутствует.

При регистрации ОЭК в жидкости по схеме накачка – зондирование измеряется сигнал  $S(\tau)$ , определяющийся пробным импульсом  $E_0(t - \tau)$  и полем локального осциллятора  $E_{10}(t - \tau)$  после прохождения через образец и скрещенные поляризатор и анализатор:

$$S(\tau) \propto \int_{-\infty}^{\infty} dt E_0(t - \tau) E_{10}(t - \tau) [\alpha_{yy}(t) - \alpha_{xx}(t)] \\ \propto \int_{-\infty}^{\infty} dt E_0(t - \tau) E_{10}(t - \tau) R(t), \quad (1)$$

где  $\tau$  – задержка между пробным импульсом и откликом локального осциллятора;  $\alpha_{yy}(t)$  и  $\alpha_{xx}(t)$  – компоненты тензора поляризуемости среды; оси  $y$  и  $x$  заданы в среде направлением поляризации возбуждающих импульсов. Функция отклика  $R(t)$  пропорциональна анизотропии среды, которая создается электронным и колебательно-вращательными молекулярными откликами в результате действия импульсов накачки. Нерезонансный оптический отклик  $R(t)$  является линейной функцией интенсивности возбуждающих импульсов  $I_p(t)$ :

$$R(I_p^{(1)}(t), I_p^{(2)}(t), I_p^{(3)}(t), \dots) = R(I_p^{(1)}(t)) \\ + R(I_p^{(2)}(t)) + R(I_p^{(3)}(t)) + \dots \quad (2)$$

Пусть на среду действуют возбуждающие импульсы, линейно поляризованные вдоль осей  $x$  ( $I_{px}^{(i)}(t)$ ) и  $y$  ( $I_{py}^{(i)}(t)$ ). Поскольку отклик среды на действие импульса определяется наведенной анизотропией поляризуемости среды  $R(t) \propto \alpha_{yy}(t) - \alpha_{xx}(t)$ , то отклики на идентичные импульсы с интенсивностями  $I_{px}(t)$  и  $I_{py}(t)$ , различающиеся только поляризацией, будут равны по амплитуде и противоположны по знаку:

$$R(I_{px}(t)) = -R(I_{py}(t)). \quad (3)$$

Таким образом, выражение (3) определяет отклик среды на действие импульсов накачки с интенсивностями  $I_{px}(t)$  и  $I_{py}(t)$ . Следовательно, с учетом линейности функции отклика  $R(t)$  отклик среды на последовательность импульсов с интенсивностью

$$I_p(t) = \sum_i I_{py}^{(i)}(t) + \sum_j I_{px}^{(j)}(t) \quad (4)$$

будет описываться выражением

$$R(I_{py}^{(1)}(t), I_{py}^{(2)}(t), \dots, I_{px}^{(1)}(t), I_{px}^{(2)}(t), \dots) = \sum_i R(I_{py}^{(i)}(t)) \\ - \sum_j R(I_{px}^{(j)}(t)) = R\left(\sum_i I_{py}^{(i)}(t) - \sum_j I_{px}^{(j)}(t)\right). \quad (5)$$

Для моделирования результата многоимпульсного возбуждения, следуя [14], кратко рассмотрим колебательные и вращательные отклики молекул в жидкости. Отклик внутримолекулярных колебаний имеет вид

$$R_{osc}(t) \propto \sum_{m=1}^M r_{osc}(\Omega_{osc}^{(m)}, \tau_{osc}^{(m)}, \alpha_{osc}^{(m)}, t), \\ r_{osc}(\Omega_{osc}, \tau_{osc}, \alpha_{osc}, t) = \alpha_{osc}^2 (\Omega_{osc}^2 - \tau_{osc}^{-2})^{-1/2} \quad (6)$$

$$\times \int_0^\infty I_p(t - t') \exp(-t'/\tau_{osc}) \sin[(\Omega_{osc}^2 - \tau_{osc}^{-2})^{1/2} t'] dt',$$

где  $M$  – число комбинационно активных колебательных мод;  $\alpha_{osc}^{(m)}$  – коэффициент, характеризующий изменение поляризуемости молекулы при возбуждении  $m$ -й моды;  $\Omega_{osc}^{(m)}$  и  $\tau_{osc}^{(m)}$  – частота колебания и время релаксации  $m$ -й моды. Для качественного анализа рассмотрим действие на среду последовательности  $n$  возбуждающих дельта-импульсов:

$$I_p(t) = \sum_{i=1}^n I_p^{(i)} \delta(t - \tau_{li}), \quad (7)$$

где  $I_p^{(i)}$  – интенсивность  $i$ -го импульса;  $\tau_{li}$  – задержка  $i$ -го импульса. В этом случае отклик молекулярной моды  $r_{osc}(t)$  будет описываться выражением

$$r_{osc}(t) \propto \alpha_{osc}^2 (\Omega'_{osc})^{-1} \\ \times \sum_{i=1}^n H(\tau_{li}) I_p^{(i)} \exp[-(t - \tau_{li})/\tau_{osc}] \sin[\Omega'_{osc}(t - \tau_{li})], \quad (8)$$

$$\Omega'_{osc} = (\Omega_{osc}^2 - \tau_{osc}^{-2})^{1/2},$$

где  $H(\tau)$  – функция Хевисайда. Выражение (8) показывает, что зависимость амплитуды отклика от сценария многоимпульсного возбуждения можно использовать для спектроскопии молекулярных колебаний. Например, для двухимпульсного возбуждения

$$I_p(t) = I_{py}^{(1)} \delta(t) + I_{py}^{(2)} \delta(t - \tau_{12}), \quad (9)$$

интенсивность второго импульса можно подобрать такой, чтобы амплитуда возбуждаемых им осцилляций была равна амплитуде осцилляций, возбуждаемых первым импульсом в момент действия второго:  $I_{py}^{(2)} = I_{py}^{(1)} \exp(-\tau_{12}/\tau_{osc})$ . Тогда после действия второго импульса колебательный отклик будет описываться выражением

$$r_{osc}(t > \tau_{12}) \propto A_{osc}(t, \tau_{12}) \sin\left[\Omega'_{osc}\left(t - \frac{1}{2}\tau_{12}\right)\right], \quad (10)$$

$$A_{osc}(t, \tau_{12}) = 2I_{py}^{(1)} \exp(-t/\tau_{osc}) \cos\left(\frac{1}{2}\Omega'_{osc}\tau_{12}\right).$$

Оценить изменение амплитуды  $A_{osc}$  отклика  $r_{osc}$  сразу после действия второго импульса можно по формуле

$$A_{\text{osc}}(\tau = \tau_{12} + 0)/A_{\text{osc}}(\tau = \tau_{12} - 0) = 2 \left| \cos\left(\frac{1}{2} \Omega'_{\text{osc}} \tau_{12}\right) \right|. \quad (11)$$

Соотношение (11) показывает, что при задержках  $\tau_{12} = 2\pi k/\Omega'_{\text{osc}}$  ( $k$  – натуральное число) второй импульс будет усиливать отклик моды с частотой  $\Omega'_{\text{osc}}$  в ОЭК-сигнале. При выполнении условий

$$\tau_{12} = (\pi + 2\pi k)/\Omega'_{\text{osc}}, \quad (12)$$

$$I_{\text{py}}^{(2)} = I_{\text{py}}^{(1)} \exp[-(\pi + 2\pi k)/(\Omega'_{\text{osc}} \tau_{\text{osc}})]$$

второй импульс будет полностью подавлять отклик моды с частотой  $\Omega'_{\text{osc}}$  в ОЭК-сигнале. При использовании последовательности двух импульсов с ортогональной поляризацией,

$$I_p(t) = I_{\text{py}}^{(1)} \delta(t) + I_{\text{px}}^{(2)} \delta(t - \tau_{12}), \quad (13)$$

колебательный отклик заданной моды при условии  $I_{\text{px}}^{(2)} = I_{\text{py}}^{(1)} \exp(-\tau_{12}/\tau_{\text{osc}})$  будет описываться выражением

$$r_{\text{osc}}(t > \tau_{12}) \propto A_{\text{osc}}(t, \tau_{12}) \cos\left[\Omega'_{\text{osc}}\left(t - \frac{1}{2}\tau_{12}\right)\right], \quad (14)$$

$$A_{\text{osc}}(t, \tau_{12}) = 2I_{\text{py}}^{(1)} \exp(-t/\tau_{\text{osc}}) \sin\left(\frac{1}{2} \Omega'_{\text{osc}} \tau_{12}\right).$$

Изменение амплитуды после действия второго импульса накачки будет определяться выражением

$$A_{\text{osc}}(\tau = \tau_{12} + 0)/A_{\text{osc}}(\tau = \tau_{12} - 0) = 2 \left| \sin\left(\frac{1}{2} \Omega'_{\text{osc}} \tau_{12}\right) \right|. \quad (15)$$

В этом случае при задержках  $\tau_{12} = (\pi + \pi k)/\Omega'_{\text{osc}}$  будет происходить усиление колебательного отклика, а при выполнении условий

$$\tau_{12} = 2\pi k/\Omega'_{\text{osc}}, \quad (16)$$

$$I_{\text{px}}^{(2)} = I_{\text{py}}^{(1)} \exp[-2\pi k/(\Omega'_{\text{osc}} \tau_{\text{osc}})]$$

колебательный отклик будет подавлен.

Ориентационный отклик задается выражением [14]

$$R_{\text{or}}(t) \propto \Delta\alpha^2 \int_0^\infty I_p(t - t') \exp(-t'/\tau_{\text{or}}) dt', \quad (17)$$

где  $\Delta\alpha$  определяет анизотропию поляризуемости молекулы;  $\tau_{\text{or}}$  – время релаксации ориентационного отклика. Для многоимпульсного возбуждения (7) ориентационный отклик описывается выражением

$$R_{\text{or}}(t) \propto \Delta\alpha^2 \sum_i H(\tau_{1i}) I_p^{(i)} \exp[-(t - \tau_{1i})/\tau_{\text{or}}]. \quad (18)$$

Согласно (5) импульсы с параллельной поляризацией усиливают отклик, а с ортогональной – подавляют. Например, при возбуждении двумя импульсами с ортогональной поляризацией (13) выражение (18) примет вид

$$R_{\text{or}}(t) \propto \exp(-t/\tau_{\text{or}}) [I_{\text{py}}^{(1)} - I_{\text{px}}^{(2)} \exp(\tau_{12}/\tau_{\text{or}})]. \quad (19)$$

Отсюда видно, что при интенсивности второго импульса  $I_{\text{px}}^{(2)} = I_{\text{py}}^{(1)} \exp(-\tau_{12}/\tau_{\text{or}})$  происходит полное подавление ориентационного отклика.

Помимо ориентационной анизотропии молекул в жидкости возбуждаются также либрации молекул с частотой  $\Omega_{\text{lib}}$ . Описание либрационного отклика основывается на функции распределения либрационных частот  $\rho(\Omega_{\text{lib}})$ , которая отражает локальную неоднородность среды:

$$R_{\text{lib}}(t) \propto \Delta\alpha^2 \int_0^\infty d\Omega_{\text{lib}} \rho(\Omega_{\text{lib}}) r_{\text{lib}}(\Omega_{\text{lib}}, t), \quad (20)$$

$$r_{\text{lib}}(\Omega_{\text{lib}}, t) = \Omega_{\text{lib}}^{-1} \int_0^\infty I_p(t - t') \sin(\Omega_{\text{lib}} t') dt'.$$

Форма либрационного отклика определяется особенностями функции распределения  $\rho(\Omega_{\text{lib}})$ . Отклик при многоимпульсном возбуждении (4) будет равен разности откликов, возбужденных импульсами с ортогональной поляризацией:

$$R_{\text{lib}}(t) = \sum_i R_{\text{lib}}(I_{\text{py}}^{(i)}(t)) - \sum_j R_{\text{lib}}(I_{\text{px}}^{(j)}(t)). \quad (21)$$

Выражение (21) также указывает на возможность управлять амплитудой либрационного отклика, применяя последовательность импульсов с разными поляризацией и интенсивностью.

Электронный отклик  $R_{\text{el}}(t)$  пропорционален коэффициенту «мгновенной» электронной кубической гиперполяризуемости  $\gamma$ . При многоимпульсном возбуждении (4) его вид будет определяться огибающей интенсивности возбуждающих импульсов:

$$R_{\text{el}}(t) \propto \gamma \left[ \sum_i I_{\text{py}}^{(i)}(t) - \sum_j I_{\text{px}}^{(j)}(t) \right]. \quad (22)$$

Рассмотренные выше особенности возбуждения откликов сверхбыстрого ОЭК последовательностью импульсов с ортогональной поляризацией можно использовать для спектроскопии молекулярных движений. Ниже приводится ряд примеров моделирования многоимпульсного возбуждения в жидкости для селективной регистрации отдельных молекулярных откликов.

### 3. Моделирование

Для моделирования среды использовались характеристики жидкого хлороформа, представленные в работе [5]. Хлороформ – прозрачная в видимой области жидкость, молекулы которой обладают анизотропией поляризуемости, комбинационно активными низкочастотными колебательными модами с частотами  $\Omega_{\text{osc}}^{(1)} = 258 \text{ см}^{-1}$  и  $\Omega_{\text{osc}}^{(2)} = 362 \text{ см}^{-1}$  с временами релаксации при комнатной температуре  $\tau_{\text{osc}}^{(1)} = 1.5 \text{ пс}$  и  $\tau_{\text{osc}}^{(2)} = 1.1 \text{ пс}$ . Время релаксации ориентационного отклика  $\tau_{\text{or}}$  составляет 1.28 пс. Функция распределения либрационных частот имеет вид

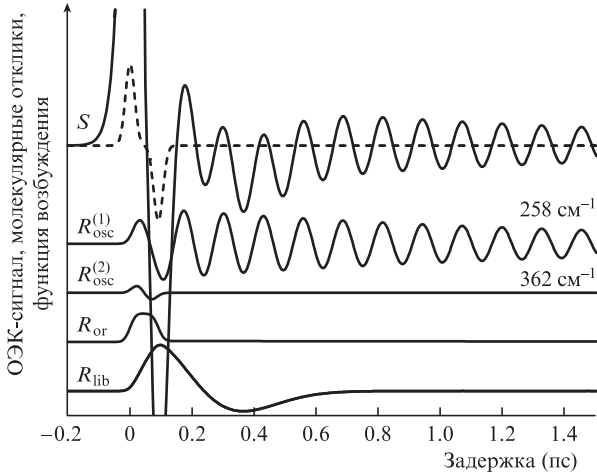


Рис.1. ОЭК-сигнал  $S$ , колебательные отклики  $R_{osc}^{(1)}$  и  $R_{osc}^{(2)}$ , ориентационный отклик  $R_{or}$  и либрационный отклик  $R_{lib}$  (сплошные кривые), а также функция возбуждения  $f_{ex}(t) = I_{py}(t) - I_{px}(t)$  (штриховая кривая). Длительность импульсов  $\tau_0 = 20$  фс, задержка между ними  $\tau_{12} = 91$  фс, отношение интенсивностей  $I_{px}^{(2)}/I_{py}^{(1)} = 0.92$ .

$$\rho(\Omega_{lib}) \propto \Omega_{lib}^2 \exp[-\Omega_{lib}^2/(2\Delta\Omega_{lib}^2)], \quad (23)$$

где параметр  $\Delta\Omega_{lib}$ , задающий ширину контура, составляет  $30 \text{ cm}^{-1}$ . При моделировании предполагалось, что огибающая интенсивности  $i$ -го импульса имеет гауссову форму:

$$I_p^{(i)}(t) = A_p^{(i)} \exp[-(t - \tau_{1i})^2/\tau_0^2], \quad (24)$$

где  $A_p^{(i)}$  – интенсивность  $i$ -го импульса; длительность всех импульсов одинакова и равна  $\tau_0$ .

Моделирование показывает, что применение двух возбуждающих импульсов с ортогональной поляризацией позволяет избавиться от ориентационного отклика в ОЭК-сигнале. Этот факт можно использовать для выделения колебательного и либрационного откликов. На рис.1 и 2 показаны результаты расчета ОЭК-сигнала при разных задержках между возбуждающими импульсами. В сценарии с задержкой  $\tau_{12} = 2\pi/\Omega_{osc}^{(2)} = 91$  фс и отношением интенсивностей  $I_{px}^{(2)}/I_{py}^{(1)} = 0.92$  одновременно подавляют-

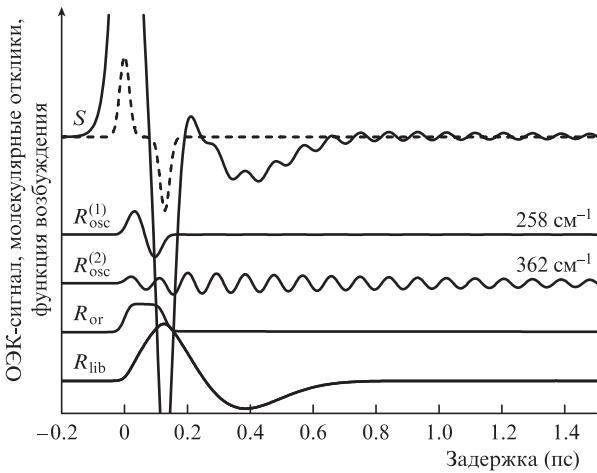


Рис.2. ОЭК-сигнал  $S$ , колебательные отклики  $R_{osc}^{(1)}$  и  $R_{osc}^{(2)}$ , ориентационный отклик  $R_{or}$  и либрационный отклик  $R_{lib}$  (сплошные кривые), а также функция возбуждения  $f_{ex}(t) = I_{py}(t) - I_{px}(t)$  (штриховая кривая). Длительность импульсов  $\tau_0 = 20$  фс, задержка между ними  $\tau_{12} = 128$  фс, отношение интенсивностей  $I_{px}^{(2)}/I_{py}^{(1)} = 0.91$ .

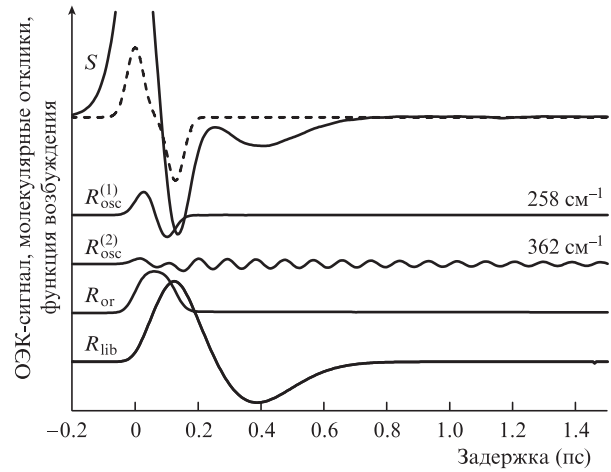


Рис.3. ОЭК-сигнал  $S$ , колебательные отклики  $R_{osc}^{(1)}$  и  $R_{osc}^{(2)}$ , ориентационный отклик  $R_{or}$  и либрационный отклик  $R_{lib}$  (сплошные кривые), а также функция возбуждения  $f_{ex}(t) = I_{py}(t) - I_{px}(t)$  (штриховая кривая). Длительность импульсов  $\tau_0 = 35$  фс, задержка между ними  $\tau_{12} = 128$  фс, отношение интенсивностей  $I_{px}^{(2)}/I_{py}^{(1)} = 0.91$ .

ся ориентационный и колебательный (мода с частотой  $362 \text{ cm}^{-1}$ ) отклики. После действия импульсов накачки в ОЭК-сигнале выделяются либрационный отклик и отклик моды с частотой  $258 \text{ cm}^{-1}$ . В сценарии с параметрами  $\tau_{12} = 2\pi/\Omega_{osc}^{(1)} = 128$  фс и  $I_{px}^{(2)}/I_{py}^{(1)} = 0.91$  выделяются либрационный отклик и отклик моды с частотой  $362 \text{ cm}^{-1}$ . Если увеличить длительность импульса до  $\tau_0 = 35$  фс, то в ОЭК-сигнале после действия возбуждающих импульсов будет регистрироваться только либрационный отклик (рис.3), поскольку из-за сопоставимости длительности пробного импульса и периода колебаний происходит слабое возбуждение колебательного отклика на частоте  $362 \text{ cm}^{-1}$  и его усреднение при зондировании.

Анализ сценариев многоимпульсного возбуждения показал следующее. Последовательности чередующихся по поляризации импульсов, интенсивности которых ограничены гауссовым контуром шириной  $\Gamma$ , при условии, что задержка между импульсами много меньше времени релаксации откликов, не возбуждают ориентационный и либрационный отклики:

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

$$I_{py}(t) = A_p \sum_{j=-N}^N \exp[-(2j\tau_{12}/\Gamma)^2] \exp\{-[(t - 2j\tau_{12})/\tau_0]^2\},$$

$$I_{px}(t) = A_p \sum_{j=-N}^N \exp\{-[(1 + 2j)\tau_{12}/\Gamma]^2\} \quad (25)$$

$$\times \exp(-\{[t - (1 + 2j)\tau_{12}]/\tau_0\}^2),$$

где  $4N + 2$  – число импульсов в последовательности;  $A_p$  – константа. Согласно (5) при использовании последовательности импульсов с ортогональной поляризацией в качестве возбуждающей функции в аргументе молекулярных откликов стоит разность интенсивностей импульсов с  $y$ - и  $x$ -поляризациями  $f_{ex}(t) = I_{py}(t) - I_{px}(t)$  (рис.4). Спектр функции  $f_{ex}(t)$  с параметрами  $N = 10$ ,  $\Gamma = 300$  фс,  $\tau_{12} = \pi/\Omega_{osc}^{(2)} = 46$  фс,  $\tau_0 = 35$  фс приведен на рис.5. Видно, что в области частоты  $362 \text{ cm}^{-1}$  есть максимум, который обу-

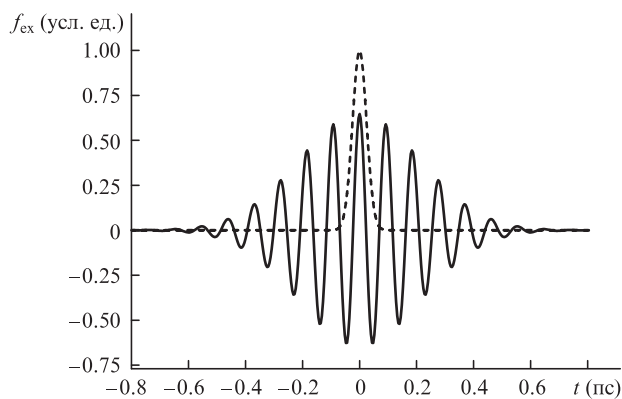


Рис.4. Функция возбуждения  $f_{ex}(t)$  для последовательности импульсов (25) с параметрами  $N = 10$ ,  $\Gamma = 300$  фс,  $\tau_{12} = 46$  фс,  $\tau_0 = 35$  фс (сплошная кривая) и функция возбуждения для одиночного импульса  $f_{ex}(t) = I_{py}(t)$  длительностью  $\tau_0 = 35$  фс (штриховая кривая).

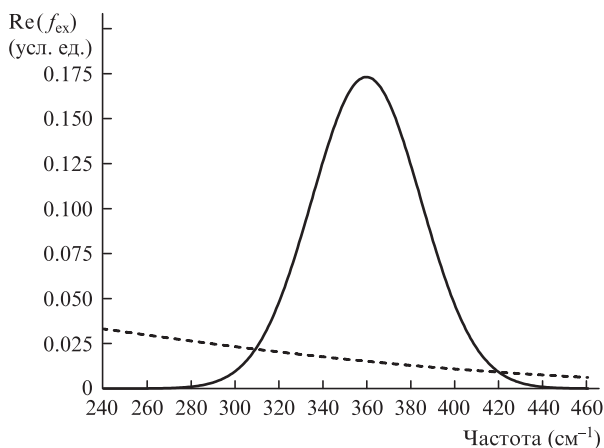


Рис.5. Действительная часть фурье-преобразования функций возбуждения  $f_{ex}$ , представленных на рис.4.

славливает эффективное возбуждение моды с частотой  $\Omega_{osc}^{(2)} = 362 \text{ см}^{-1}$ . При этом в области частоты  $258 \text{ см}^{-1}$  амплитуда спектра близка к нулю. Таким образом, последовательность импульсов из всего набора молекулярных откликов выделяет только колебательный отклик моды с

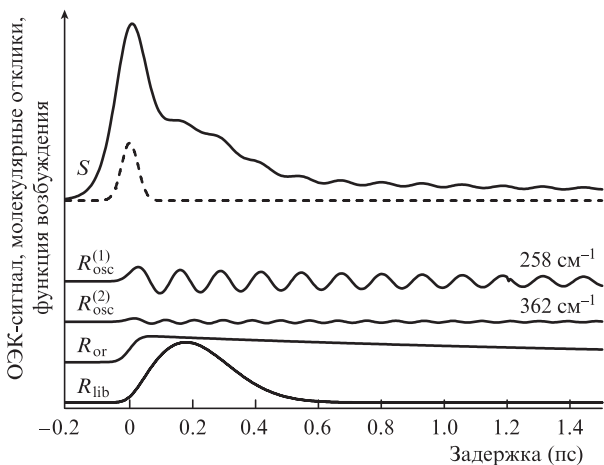


Рис.6. ОЗК-сигнал  $S$ , колебательные отклики  $R_{osc}^{(1)}$  и  $R_{osc}^{(2)}$ , ориентационный отклик  $R_{or}$  и либрационный отклик  $R_{lib}$  (сплошные кривые), а также функция возбуждения для одиночного импульса длительностью  $\tau_0 = 35$  фс (штриховая кривая).

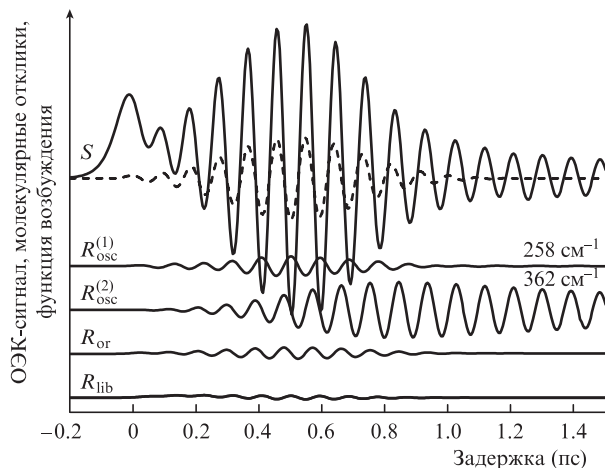


Рис.7. ОЗК-сигнал  $S$ , колебательные отклики  $R_{osc}^{(1)}$  и  $R_{osc}^{(2)}$ , ориентационный отклик  $R_{or}$  и либрационный отклик  $R_{lib}$  (сплошные кривые), а также функция возбуждения для последовательности импульсов (25) с параметрами  $N = 10$ ,  $\Gamma = 300$  фс,  $\tau_{12} = 46$  фс,  $\tau_0 = 35$  фс.

частотой  $\Omega_{osc}^{(2)} = 362 \text{ см}^{-1}$ . Из рис.5, где показана действительная часть фурье-преобразования одиночного возбуждающего импульса длительностью  $\tau_0 = 35$  фс, следует, что он одновременно возбуждает все отклики (рис.6). При этом эффективность возбуждения моды с частотой  $362 \text{ см}^{-1}$  значительно меньше, чем при возбуждении последовательностью импульсов (25), так что регистрация слабого отклика на фоне остальных затруднительна. Результаты моделирования ОЗК-сигнала, возбуждаемого импульсной последовательностью (25), показаны на рис.7. Хорошо видно, что ОЗК-сигнал после действия импульсной последовательности включает в себя только отклик моды на частоте  $362 \text{ см}^{-1}$ .

#### 4. Обсуждение

Моделирование показывает, что в жидкости последовательность импульсов с ортогональной поляризацией позволяет управлять амплитудами колебательных и вращательных молекулярных откликов. Это происходит благодаря тому, что импульсы, различающиеся только направлением поляризации, возбуждают одинаковые по амплитуде и разные по знаку молекулярные отклики (3). Путем вариации длительности, интенсивности, поляризации импульсов и их числа задаются сценарии эффективного возбуждения одних и подавления других молекулярных откликов. Иными словами, определенные сценарии возбуждения реализуют селективную поляризационную спектроскопию колебательных и вращательных движений молекул.

Например, в работе [5] показано, что последовательностью из двух импульсов с параллельной поляризацией в ОЗК-сигнале в хлороформе выделяется ориентационный отклик. Выше рассмотрены примеры, в которых двумя возбуждающими импульсами с ортогональной поляризацией в хлороформе выделяются либрационный отклик и отклики каждой колебательной моды. Таким образом, в хлороформе возможны двухимпульсные сценарии селективной спектроскопии всех молекулярных движений.

В жидкостях, где эффективно возбуждаются вращательные отклики, для селективной спектроскопии внутримолекулярных колебаний перспективно использовать

многотильтные последовательности вида (25). Данные импульсные последовательности не возбуждают вращательных откликов и могут выделять в ОЭК-сигнале одну из нескольких колебательных мод. Действительная часть фурье-преобразования возбуждающей функции имеет вид

$$\begin{aligned} \operatorname{Re}(f_y(\omega)) &= A_{py} \tau_0 \sqrt{\pi} \exp\left[-\left(\frac{1}{2} \tau_0 \omega\right)^2\right] \\ &\times \sum_{j=-N}^N \exp\left[-(2j\tau_{12}/\Gamma)^2\right] \cos(2j\tau_{12}\omega), \\ \operatorname{Re}(f_x(\omega)) &= A_{px} \tau_0 \sqrt{\pi} \exp\left[-\left(\frac{1}{2} \tau_0 \omega\right)^2\right] \\ &\times \sum_{j=-N}^N \exp\left\{-\left[(1+2j)\tau_{12}/\Gamma\right]^2\right\} \cos\left[(1+2j)\tau_{12}\omega\right], \end{aligned} \quad (26)$$

$$f_p(\omega) = f_y(\omega) - f_x(\omega).$$

Для выделения некоторой колебательной моды с частотой  $\Omega_{\text{osc}}^{(m)}$  задержка между импульсами  $\tau_{12}$  должна быть равной  $\pi/\Omega_{\text{osc}}^{(m)}$ . В этом случае в области частоты  $\Omega_{\text{osc}}^{(m)}$  в спектре возбуждающей функции появляется максимум. Эффективность возбуждения определяется величиной этого максимума, зависящей согласно (26) от отношения длительности импульса  $\tau_0$  и задержки  $\tau_{12}$ :  $f(\Omega_{\text{osc}}^{(m)}) \propto \exp[-(\tau_0/\tau_{12})^2]$ . Таким образом, для эффективного возбуждения необходимо, чтобы длительность импульса была меньше задержки между соседними импульсами. Тем не менее импульсную последовательность с параметрами  $\tau_0 \approx \tau_{12}$  целесообразно использовать при  $\tau_0 \approx \pi/\Omega_{\text{osc}}^{(m)}$ , когда одноимпульсное возбуждение колебаний становится неэффективным.

Одиночный импульс накачки возбуждает интенсивные вращательные отклики, и на их фоне регистрация слабого колебательного отклика является технически сложной задачей. Например, моделирование показывает, что в хлороформе при возбуждении одним импульсом с  $\tau_0 = 35$  фс колебательный отклик моды с частотой  $\Omega_{\text{osc}}^{(2)} = 362 \text{ см}^{-1}$  ( $\pi/\Omega_{\text{osc}}^{(2)} = 46$  фс) накладывается на отклик моды с частотой  $\Omega_{\text{osc}}^{(1)} = 258 \text{ см}^{-1}$  и интенсивные вращательные отклики (см. рис.6). Это приводит к тому, что отношение амплитуды отклика моды с частотой  $362 \text{ см}^{-1}$  к амплитудам остальных откликов составляет порядка  $10^{-3}$ . Следовательно, в эксперименте для уверенной регистрации отклика моды с частотой  $362 \text{ см}^{-1}$  отношение сигнал/шум должно существенно превышать  $10^3$ . При возбуждении импульсной последовательностью (25) с приведенными выше параметрами в ОЭК-сигнале регистрируется лишь отклик моды с частотой  $362 \text{ см}^{-1}$ .

Селективность возбуждения определяется шириной максимума в области интересующей нас частоты  $\Omega_{\text{osc}}^{(m)}$ . На рис.8 показана зависимость амплитуды возбуждающей функции от отстройки  $d\omega = \omega - \Omega_{\text{osc}}^{(m)}$ . Видно, что селективность при использовании последовательности импульсов увеличивается с ростом параметра  $\Gamma$ , который задает ширину огибающего контура и, следовательно, число попадающих в него импульсов. Увеличивать ширину контура и улучшать селективность возбуждения можно до тех пор, пока ширина контура существенно меньше времени релаксации отклика:  $\Gamma \ll \tau_{\text{osc}}^{(m)}$ . Если же

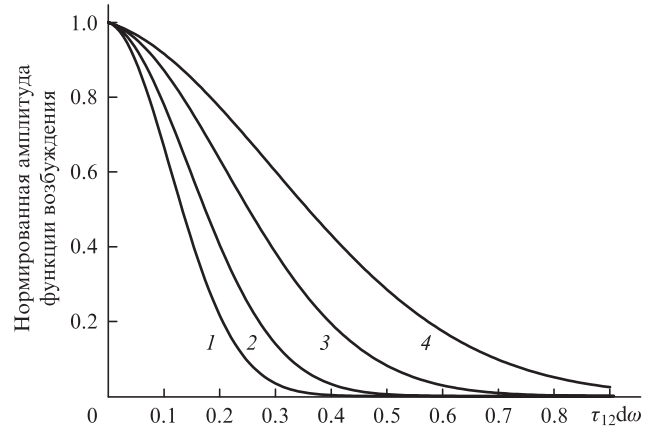


Рис.8. Зависимости амплитуды функции возбуждения для последовательности импульсов (25) от отстройки  $d\omega = \omega - \Omega_{\text{osc}}^{(m)}$  при  $\tau_{12}/\tau_0 = 1.82$ ,  $\Gamma/\tau_{12} = 12$  (1), 9 (2), 6 (3) и 4 (4).

ширина контура соизмерима со временем релаксации или больше него, то увеличение  $\Gamma$  не приведет к росту селективности.

## 5. Заключение

Теоретический анализ ОЭК-сигнала при возбуждении последовательностью импульсов с разной линейной поляризацией показал возможность селективного управления амплитудами колебательных и вращательных откликов. Данная возможность основывается на следующих фактах. Колебательные отклики усиливаются или подавляются в зависимости от задержки между импульсами. Основным критерием является разность фаз колебаний, вызванных каждым возбуждающим импульсом. При этом усиление или подавление колебательного отклика осуществляется возбуждающей последовательностью импульсов как с параллельной, так и с ортогональной поляризацией. Для управления амплитудами вращательных откликов главным критерием является поляризация импульсов. Импульсы с параллельной поляризацией усиливают вращательные отклики, а с ортогональной — уменьшают.

Моделирование ОЭК-сигнала в жидком хлороформе показало следующее. Сценарии двухимпульсного возбуждения, где управляющими параметрами являются относительная интенсивность импульсов, задержка между ними, их длительность и поляризация, позволяют выделять все молекулярные отклики: отклик одной из двух комбинационно активных колебательных мод, ориентационный и либрационный отклики. Это существенно повышает точность анализа данных по ОЭК по сравнению с одноимпульсным возбуждением, когда происходит регистрация суперпозиции всех молекулярных откликов. Таким образом, двухимпульсные сценарии возбуждения могут успешно применяться для селективной спектроскопии колебательных и вращательных движений молекул в жидкости.

Если молекула имеет ряд комбинационно активных колебательных мод, то для выделения отклика одной из них целесообразно использовать последовательность импульсов с ортогональной поляризацией вида (25). Моделирование показывает, что последовательности вида (25) имеют узкую спектральную полосу возбуждения молекулярных колебаний, при этом они не возбуждают враща-

тельные отклики. Заметим также, что отсутствие в ОЭК-сигнале интенсивных вращательных откликов существенно повышает возможность регистрации слабых высокочастотных колебательных откликов, когда длительность импульса сравнима с периодом колебаний.

Работа поддержана грантами ЦКП ПФУ, Президента РФ государственной поддержки ведущих научных школ РФ №НШ-5602.2012.2, РФФИ №12-03-31313 мол\_а и РФФИ №12-07-97017 р\_поволжье\_а.

1. Kawashima H., Wefers M.M., Nelson K.A. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **46**, 627 (1995).
2. Weiner A.M., Leaird D.E., Wiederrecht G.P., Nelson K.A. *Science*, **247**, 1317 (1990).
3. Wiederrecht G.P., Dougherty T.P., Dhar L., Nelson K.A., Leaird D.E., Weiner A.M. *Phys. Rev. B*, **51**, 916 (1995).
4. Никифоров В.Г., Шмелёв А.Г., Сафиуллин Г.М., Лобков В.С. *Квантовая электроника*, **42**, 332 (2012).
5. Nikiforov V.G., Shmelev A.G., Safiullin G.M., Lobkov V.S. *Appl. Phys. Lett.*, **100**, 081904 (2012).
6. Ruhman R., Williams L.R., Joly A.G., Kohler B., Nelson K.A. *J. Phys. Chem.*, **91**, 2237 (1987).
7. McMorro D., Lotshaw W.T., Kenney-Wallace G.A. *IEEE J. Quantum Electron.*, **24**, 443 (1988).
8. Righin R. *Science*, **262**, 1389 (1993).
9. Никифоров В.Г., Сафиуллин Г.М., Шмелев А.Г., Леонтьев А.В., Лобков В.С. *Письма в ЖЭТФ*, **86**, 757 (2007).
10. Kobayashi T., Terasaki A., Hattori T., Kurokawa K. *Appl. Phys. B*, **47**, 107 (1988).
11. McMorro D. *Opt. Commun.*, **86**, 236 (1991).
12. Tanimura Y., Mukamel S. *J. Chem. Phys.*, **99**, 9496 (1993).
13. Steffen T., Fourkas J.T., Duppen K. *J. Chem. Phys.*, **105**, 7364 (1996).
14. Никифоров В.Г., Лобков В.С. *Квантовая электроника*, **36**, 984 (2006).
15. Моисеев С.А., Никифоров В.Г. *Квантовая электроника*, **34**, 1077 (2004).