

УДК 535.21:535.566+534.5:53.043:53.082.55

ВОЗМОЖНОСТИ ДВУХИМПУЛЬСНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИОННОЙ ФЕМТОСЕКУНДНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ С РЕГИСТРАЦИЕЙ СВЕРХБЫСТРОГО ОПТИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА КЕРРА

© 2019 г. Д. К. Жарков¹, *, В. Г. Никифоров¹, А. Г. Шмелев¹, А. В. Леонтьев¹, В. С. Лобков¹

¹Казанский физико-технический институт имени Е.К. Завойского – обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки “Федеральный исследовательский центр “Казанский научный центр Российской академии наук”, Казань, Россия

*E-mail: dzharkov@list.ru

Поступила в редакцию 20.06.2019 г.

После доработки 20.07.2019 г.

Принята к публикации 27.08.2019 г.

Представлены результаты спектроскопии молекулярных движений в жидкости при двухимпульсном возбуждении и регистрации сверхбыстрого оптического эффекта Керра (ОЭК). Показано, что при определенном выборе параметров двухимпульсной последовательности реализуется селективная спектроскопия отдельных молекулярных движений.

DOI: 10.1134/S0367676519120330

ВВЕДЕНИЕ

Изучение молекулярной динамики в жидкости является актуальной задачей на сегодняшний день по ряду причин. Во-первых, до сих пор не разработан метод, который с высокой точностью соотносится с экспериментальными данными и в то же время позволяет однозначно предсказать поведение большого числа молекул. Во-вторых, именно в жидкости происходит подавляющее число биологических процессов и химических реакций, поэтому понимание и управление молекулярной динамикой жидкости открывает возможность управления биологическими процессами и химическими реакциями.

В настоящее время существуют различные методы исследования молекулярной динамики в жидкостях, которые можно разделить по длительности взаимодействия электромагнитного поля с веществом (стационарные и импульсные), по принципу взаимодействия электромагнитного поля с исследуемой жидкостью (резонансные и нерезонансные), а также по схемам регистрации наблюдаемого сигнала.

Использование фемтосекундных лазерных импульсов позволяет возбуждать молекулярные движения с характерными частотами $0-500 \text{ см}^{-1}$, а регистрация сверхбыстрого эффекта Керра дает возможность определять изменение наведенной в жидкости анизотропии с фемтосекундным разрешением [1–5].

В регистрируемый сигнал сверхбыстрого ОЭК вносят вклады все комбинационно-активные колебательные и вращательные моды. Для разделения сигнала в настоящее время предложено множество моделей, описывающих экспериментальные данные с высокой точностью. Например, в работе [6] предлагается использование процедуры деконволюции, позволяющей с помощью фурье-анализа разделять вклады молекулярных движений. Однако используемые для описания параметры не являются решением динамических уравнений и не имеют предсказательной силы. Возникает необходимость альтернативного метода разделения сигнала сверхбыстрого ОЭК. Данная работа сосредоточена на экспериментальной реализации двухимпульсного управления амплитудами молекулярных откликов, что позволяет регистрировать вклады отдельных молекулярных движений в совокупный сигнал сверхбыстрого ОЭК непосредственно в эксперименте. Это позволяет избежать неоднозначности при интерпретации данных и дает возможность прямой регистрации отдельных колебательных и вращательных движений молекул в жидкости [7–12].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В эксперименте использовали излучение фемтосекундного лазера с длиной волны 800 нм, минимальной длительностью импульсов 35 фс, частотой следования 100 МГц. Средняя энергия импульсов составляла 4×10^{-9} Дж. В основе лежала

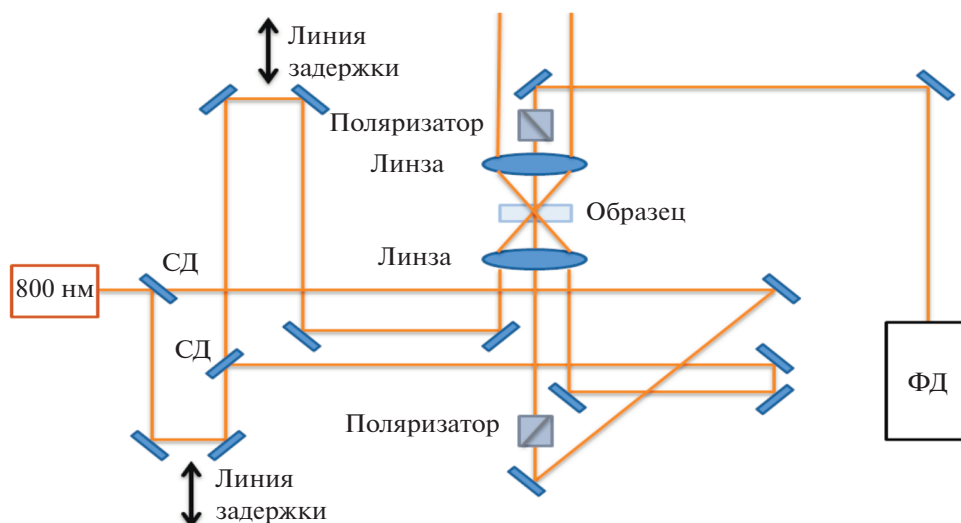


Рис. 1. Схема экспериментальной установки.

традиционная схема эксперимента с пробным пучком [13–15]. Светоделителями излучение лазера разделяли на пробный и два накачивающих луча. С помощью полуволновых пластин угол между линейными поляризациями пробного и накачивающего импульсов выбирали равным 45° . Все импульсы подавали на кювету с исследуемой жидкостью. Пробный импульс проходил через поляризатор, жидкость и анализатор, скрещенный с поляризатором. Для уменьшения влияния рассеяния перед фотодетектором устанавливали набор диафрагм (рис. 1). Таким образом, по интенсивности регистрируемого пробного импульса можно судить об изменении наведенной оптической анизотропии среды, связанной с молекулярными движениями. Для улучшения соотношения сигнал/шум были использованы методы синхронного детектирования и оптического гетеродинамирования [16, 17]. В качестве исследуемых объектов были использованы профильтрованные прозрачные растворители хлороформ и бензонитрил. Все эксперименты проводили при комнатной температуре.

РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 2 представлены сигналы сверхбыстрого ОЭК при различных сценариях возбуждения нестационарной анизотропии хлороформа. Сигнал 1 соответствует одноимпульсному возбуждению. Его формируют все комбинационно-активные молекулярные отклики, возбуждаемые импульсами длительностью 35 фс: электронный отклик гиперполяризуемости, связанный со смещением электронных оболочек, отклик молекулярных либраций, связанный с вращательными качаниями молекул в поле локального окружения, отклик внутримолекулярных колебаний и ориента-

ционный отклик, который связан с поворотами целых молекул. В случае сигнала 2 на образец подается дополнительный импульс накачки. Причем задержка между двумя импульсами накачки, равная 60 фс, подбирается таким образом, чтобы амплитуда внутримолекулярных колебаний была подавлена, а сигнал формировался только вращательными откликами. Сигнал 3 формируется в основном откликом внутримолекулярных колебаний. Для управления вращательными откликами необходимо выбрать взаимно ортогональную ориентацию поляризаций импульсов накачки. Помимо этого, внимание уделяется выбору относитель-

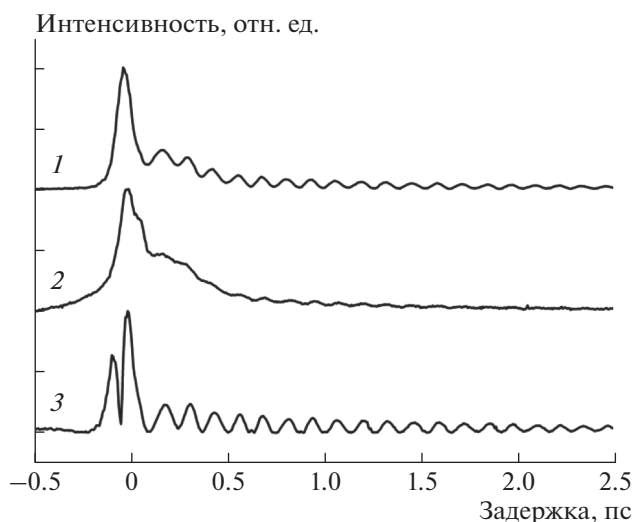


Рис. 2. Сигналы сверхбыстрого оптического эффекта Керра в хлороформе: 1 — одноимпульсное возбуждение; 2 — двухимпульсное выделение вращательных откликов; 3 — двухимпульсное выделение отклика внутримолекулярных колебаний.

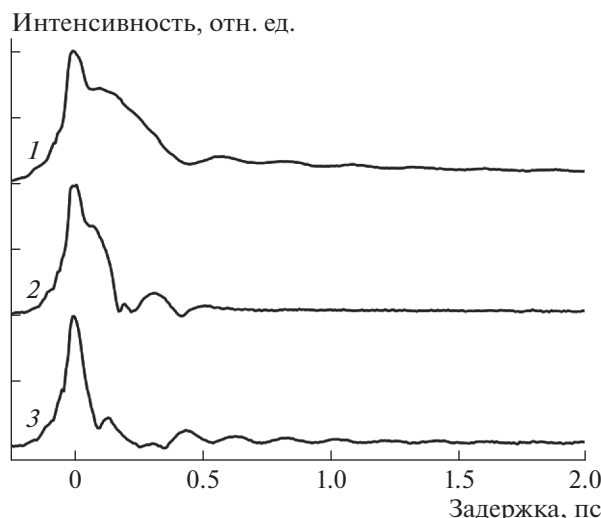


Рис. 3. Сигналы сверхбыстрого оптического эффекта Керра в бензонитриле: 1 – одноимпульсное возбуждение; 2 – двухимпульсное выделение молекулярных либраций; 3 – двухимпульсное выделение отклика внутримолекулярных колебаний.

ных интенсивностей импульсов накачки, которые, наряду с поляризацией импульсов, являются ключевыми параметрами в управлении вращательными откликами.

На рис. 3 приведены сигналы сверхбыстрого ОЭК в бензонитриле для случаев одноимпульсного и двухимпульсного возбуждений. В первом случае нестационарная анизотропия наводилась одним импульсом накачки длительностью 45 фс. В результате возбуждаются движения, связанные с электронной гиперполяризуемостью, ориентационными и либрационными движениями, а также с внутримолекулярными колебаниями. Во втором случае на кювету с бензонитрилом подавался второй импульс накачки, причем задержка между импульсами накачки составила 180 фс, соотношение интенсивностей 1.7, а направления поляризаций импульсов накачки были взаимно ортогональны. В результате удалось подавить амплитуды откликов внутримолекулярных колебаний и ориентационных движений, а регистрируемый сигнал формировался исключительно откликом молекулярных либраций. В третьем случае при задержке между импульсами 90 фс, соотношении интенсивностей 1.7 и взаимно ортогональных поляризациях удалось реализовать сценарий, при котором регистрируемый сигнал формировался откликом внутримолекулярных колебаний.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе представлены экспериментальные результаты по управлению колебательной и вращательной динамикой молекулярных движений в хлороформе и бензонитриле, а также продемон-

стрирована возможность реализации селективной спектроскопии отдельных молекулярных движений. Для хлороформа и бензонитрила показано, что при определенном выборе параметров двухимпульсной последовательности можно экспериментально выделить отклик внутримолекулярных колебаний, отклик молекулярных либраций и ориентационный отклик. Отметим, что двухимпульсные сценарии возбуждения, выделяющие отдельные молекулярные отклики в сигнале сверхбыстрого ОЭК, позволяют избежать неоднозначной интерпретации результатов эксперимента при разделении совокупного сигнала на составляющие его вклады математическими методами.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов № 18-32-00076 мол_а и 19-02-00569 а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kinoshita S., Kai Y., Ariyoshi T., Shimada Y. // *Int. J. Modern Phys. B*. 1996. V. 10. P. 1229.
2. Shirota H., Kato T. // *J. Phys. Chem. A*. 2011. V. 115. P. 8797.
3. Zhong Q., Fourkas J.T. // *J. Phys. Chem. B*. 2008. V. 112. P. 15529.
4. Hunt N.T., Jaye A.A., Meech S.R. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2007. V. 9. P. 2167.
5. Самарцев В.В., Никуфоров В.Г. Фемтосекундная лазерная спектроскопия. М.: Тривант, 2017. 402 с.
6. Zhong, Q., Fourkas J. // *J. Phys. Chem. B*. 2008. V. 112. P. 15529.
7. Никуфоров В.Г., Жарков Д.К., Лапаев Д.В. и др. // *Опт. и спектроск.* 2019. Т. 126. № 1. С. 14; Nikiforov V.G., Zharkov D.K., Lapaev D.V. et al. // *Opt. Spectrosc.* 2019. V. 126. № 1. P. 6.
8. Zharkov D.K., Shmelev A.G., Nikiforov V.G. et al. // *J. Phys. Conf. Ser.* 2014. V. 572. Art. № 012043.
9. Shmelev A.G., Nikiforov V.G., Leontyev A.V. et al. // *EPJ Web Conf.* 2015. V. 103. Art. № 08003.
10. Nikiforov V.G., Zharkov D.K., Shmelev A.G. et al. // *Appl. Phys. B*. 2017. V. 123. Art. № 209.
11. Жарков Д.К., Шмелев А.Г., Леонтьев А.В. и др. // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2018. Т. 82. С. 1136; Zharkov D.K., Shmelev A.G., Leontyev A.V. et al. // *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* 2018. V. 82. P. 1136.
12. Никуфоров В.Г., Жарков Д.К., Шмелев А.Г. и др. // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2019. Т. 83. С. 416; Nikiforov V.G., Zharkov D.K., Shmelev A.G. et al. // *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* 2019. V. 83. P. 416.
13. McMorow D. // *Opt. Commun.* 1991. V. 86. P. 236.
14. McMorow D., Lotshaw W.T. // *Chem. Phys. Lett.* 1990. V. 174. P. 85.
15. McMorow D., Lotshaw W.T. // *J. Phys. Chem.* 1991. V. 95. P. 10395.
16. Жарков Д.К., Шмелев А.Г., Леонтьев А.В. и др. // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2016. Т. 80. С. 924; Zharkov D.K., Shmelev A.G., Leontyev A.V. et al. // *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* 2016. V. 80. № 7. P. 845.
17. Zharkov D.K., Shmelev A.G., Leontyev A.V. et al. // *J. Phys. Conf. Ser.* 2016. V. 714. Art. № 012018.