

УДК 535.21:535.566+534.5:53.043:53.082.55

## АНАЛИЗ СИГНАЛА СВЕРХБЫСТРОГО ОПТИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА КЕРРА С УЧЕТОМ КОРРЕЛЯЦИИ ВРАЩАТЕЛЬНЫХ ОТКЛИКОВ МОЛЕКУЛ В ЖИДКОСТИ

© 2019 г. В. Г. Никифоров<sup>1, \*</sup>, Д. К. Жарков<sup>1</sup>, А. Г. Шмелев<sup>1</sup>, А. В. Леонтьев<sup>1</sup>, В. С. Лобков<sup>1</sup>

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

\*E-mail: vgnik@mail.ru

Поступила в редакцию 03.09.2018 г.

После доработки 10.09.2018 г.

Принята к публикации 22.10.2018 г.

Представлен анализ сигнала сверхбыстрого оптического эффекта Керра (ОЭК) в жидкостях: толуол  $C_7H_8$ , нитробензол  $C_6H_5NO_2$  и ацетонитрил  $C_2H_3N$ . Показано, что учет корреляции между ориентационным и либрационным откликами позволяет определить время нарастания ориентационного отклика, связанного с инерционным характером молекулярных вращений на временном интервале до 300–500 фс после действия лазерного импульса, и увеличивает точность определения вида функции рамановской спектральной плотности.

DOI: 10.1134/S0367676519030293

### ВВЕДЕНИЕ

Техника фемтосекундной поляризационной спектроскопии с регистрацией сверхбыстрого оптического эффекта Керра (ОЭК) позволяет исследовать оптические отклики в изотропных средах, связанные с колебательной и вращательной динамикой молекул, в субпикосекундном диапазоне, что соответствует спектральной области 0–600  $cm^{-1}$  [1–5]. На сегодняшний день с технической точки зрения она является наиболее доступным методом изучения низкочастотных молекулярных движений в конденсированных средах. Сигнал ОЭК  $S(\tau)$  отражает степень наведенной лазерным импульсом анизотропии среды и описывается нелинейным оптическим откликом среды третьего порядка  $r(t)$ :

$$S(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} r(t)G(t - \tau)dt, \quad (1)$$

где  $G(t)$  – автокорреляционная функция огибающей интенсивности лазерного импульса. В литературе описан ряд способов интерпретации сигнала ОЭК [3–5]. Наиболее распространенный способ состоит в извлечении из сигнала ОЭК редуцированной спектральной плотности  $T_{RSD}(\omega)$ , которая отражает частотную зависимость комбинационной активности среды. При этом используется известная процедура деконволюции, кото-

рая позволяет разделить электронный и ядерный отклики с учетом длительности лазерных импульсов [6–8]. Но сначала из сигнала ОЭК требуется вычесть ориентационный вклад и получить редуцированный сигнал ОЭК  $S_R(\tau)$ :

$$S_R(\tau) = S(\tau) - \int_{-\infty}^{\infty} r(t)G(t - \tau)dt. \quad (2)$$

Традиционно считается, что вид ориентационного отклика  $r(t)$  описывается функцией [3, 4]

$$r(t) = \left( A \exp\left(\frac{-t}{\tau^{(1)}}\right) + (1 - A) \exp\left(\frac{-t}{\tau^{(2)}}\right) \right) \times \left( 1 - \exp\left(\frac{-t}{\gamma}\right) \right), \quad (3)$$

где  $\tau^{(i)}$  – времена релаксации, которая происходит по механизму вращательной диффузии, константа  $A$  определяет относительный вклад слагаемых в выражении (2), а параметр  $\gamma$  симулирует нарастание ориентационного отклика, связанное с инерциальным характером молекулярных колебаний. Значения  $\tau^{(i)}$  легко получить из анализа спада сигнала ОЭК в пикосекундном диапазоне, где сигнал ОЭК формируется только ориентационной анизотропией молекул. Для точного определения значения параметра  $\gamma$  требуется разделить либрационный и ориентационный вклады в

диапазоне сотен фемтосекунд после возбуждающего импульса лазера, которые наряду с колебательным откликом формируют сигнал ОЭК [9]. Интуитивно время нарастания ориентационного отклика считается равным  $\gamma = 200$  фс.

В работах [9–14] мы предложили использовать двухимпульсное возбуждение, когда создаются условия для подавления ориентационного отклика с целью реализации селективной спектроскопии комбинационно-активных межмолекулярных (либрационных) движений. Для корректного извлечения функции  $T_{RSD}(\omega)$  из экспериментальных данных в настоящей работе мы предлагаем использовать предположение о корреляции между либрационным и ориентационным откликами. Это позволяет вычислить время нарастания ориентационного отклика  $\gamma^{(i)}$  из соотношения:

$$\tau_{lib} = \gamma^{(i)} \ln \left( (\gamma^{(i)} + \tau^{(i)}) / \gamma^{(i)} \right), \quad (4)$$

где  $\tau_{lib}$  – длительность либрационного отклика, которую легко оценить из вида сигнала ОЭК. В (4) предполагается, что каждому процессу ориентационной релаксации с временем  $\tau^{(i)}$  соответствует свое время нарастания  $\gamma^{(i)}$ , и выражение для ориентационного отклика приобретает вид:

$$r(t) = A \exp \left( \frac{-t}{\tau^{(1)}} \right) \times \left( 1 - \exp \left( \frac{-t}{\gamma^{(1)}} \right) \right) + (1 - A) \exp \left( \frac{-t}{\tau^{(2)}} \right) \left( 1 - \exp \left( \frac{-t}{\gamma^{(2)}} \right) \right). \quad (5)$$

Ориентационный отклик в виде (5) мы использовали для вычисления редуцированного сигнала ОЭК  $S_R(\tau)$ . Искомая информация о редуцированной спектральной плотности  $T_{RSD}(\omega)$  извлекается из  $S_R(\tau)$  с помощью процедуры деконволюции:

$$T_{RSD}(\omega) = \text{Im} \left( \frac{\int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t} S_R(t) dt}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t} G(t) dt} \right). \quad (6)$$

Таким образом, на основе описанного анализа (выражения (3)–(5)) мы впервые вычислили длительности нарастания ориентационного отклика  $\gamma^{(i)}$  и получили обоснованный вид функции  $T_{RSD}(\omega)$  для исследованных жидкостей толуол  $C_7H_8$ , нитробензол  $C_6H_5NO_2$  и ацетонитрил  $C_2H_3N$ .

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве источника фемтосекундных импульсов использовали титан-сапфировый лазер (производство Авеста-Проект, Троицк, Россия).

Средняя энергия лазерных импульсов длительностью 45 фс на полувысоте с длиной несущей волны 790 нм составила  $4 \times 10^{-9}$  Дж. В основе эксперимента лежала традиционная оптическая схема по регистрации сверхбыстрого ОЭК [1–8]. Лазерный импульс делили на пробный и накачивающий импульсы в соотношении 1 : 9. Угол между линейными поляризациями импульсов составил  $45^\circ$ . Далее лучи фокусировали линзой в кювету с исследуемой жидкостью, после чего с помощью диафрагмы выделяли пробный пучок. Состояние среды после воздействия импульса накачки регистрировали по изменению интенсивности пробного импульса, который проходил через жидкость, расположенную между скрещенными поляризаторами. Таким образом, величина сигнала ОЭК была пропорциональна наведенной оптической анизотропии среды. При регистрации сверхбыстрого оптического эффекта Керра использовали известные методы оптического гетеродинамирования и синхронного детектирования. Все эксперименты проводили при комнатной температуре.

Регистрацию с применением синхронного детектирования осуществляли без учета фазы. В этом случае наблюдаемый сигнал  $S_{det}(\tau)$  связан с сигналом сверхбыстрого ОЭК  $S(\tau)$  соотношением:

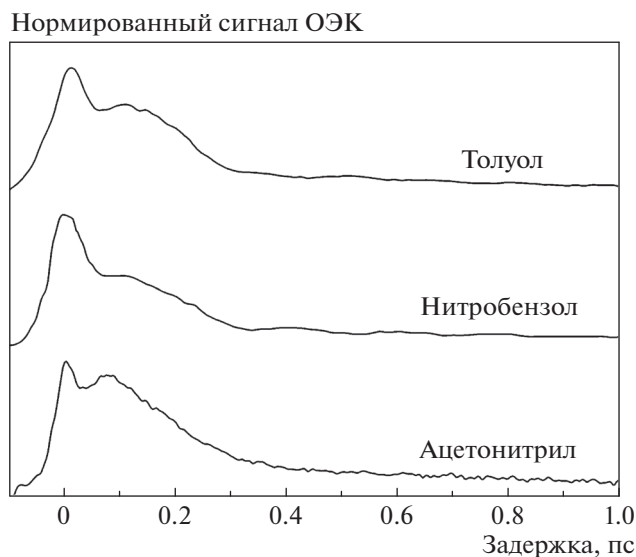
$$S_{det}(\tau) = |S(\tau) + C_{det}|, \quad (7)$$

где аппаратная постоянная  $C_{det}$  диктуется условиями регистрации.

В качестве среды мы выбрали прозрачные в области 790 нм чистые профильтрованные (размер пор фильтра 0.2 мкм) жидкости толуол  $C_7H_8$ , нитробензол  $C_6H_5NO_2$  и ацетонитрил  $C_2H_3N$ , которые помещали в кварцевую кювету толщиной 2 мм.

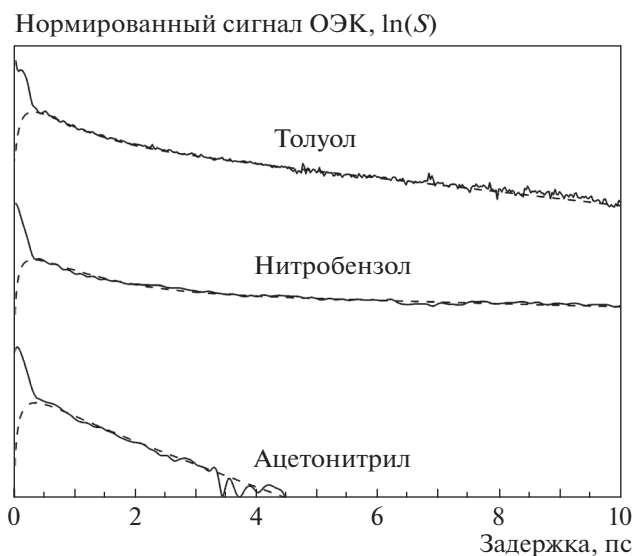
### РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 1 и 2 показаны сигналы ОЭК в субпикосекундном и пикосекундном диапазонах длительностей. Из рис. 1 видно, что сигнал формируется электронным вкладом, который имеет вид автокорреляционной функции  $G(\tau)$ , либрационным вкладом длительностью  $\tau_{lib}$ , вкладом внутримолекулярных колебаний и, наконец, ориентационным вкладом. Рис. 2 позволяет определить времена релаксации ориентационного отклика  $\tau^{(1)}$ ,  $\tau^{(2)}$  и величину параметра  $A$  для исследуемых жидкостей. С помощью выражения (4) можно оценить времена нарастания ориентационного отклика  $\gamma^{(1)}$  и  $\gamma^{(2)}$ . Таким образом, оказываются известными все необходимые параметры для симуляции ориентационного отклика на основании выражения (5), которые приведены в таблице. Это дает возможность вычислить редуцированный сигнал ОЭК  $S_R(\tau)$  (2) и применить к нему процедуру



**Рис. 1.** Субпикосекундный диапазон сигнала сверхбыстрого ОЭК в жидкостях толуол  $C_7H_8$ , нитробензол  $C_6H_5NO_2$  и ацетонитрил  $C_2H_3N$  при возбуждении импульсами длительностью 45 фс.

деконволюции (6). Полученные таким образом редуцированные спектральные плотности показаны на рис. 3. Они не содержат вкладов электронного и ориентационного откликов и отражают комбинационно-активные колебания, относящиеся к межмолекулярным вращательным движениям (либрациям). Несмотря на ясное понимание того, что

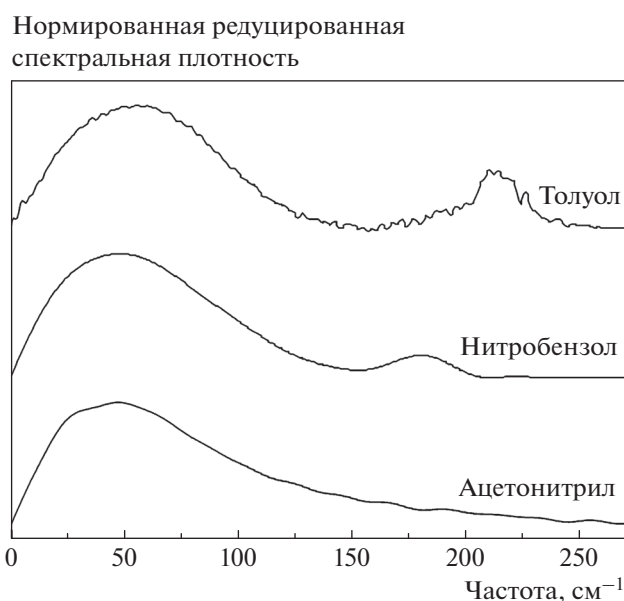


**Рис. 2.** Пикосекундный диапазон сигнала сверхбыстрого ОЭК в жидкостях толуол  $C_7H_8$ , нитробензол  $C_6H_5NO_2$  и ацетонитрил  $C_2H_3N$  при возбуждении импульсами длительностью 45 фс. Сплошной линией показаны экспериментальные данные, пунктиром — ориентационный отклик (5).

вид низкочастотной области спектра несет информацию о локальной организации жидкости в субпикосекундном диапазоне, его интерпретация на сегодняшний день остается нерешенной задачей. Тем не менее особенности редуцированной рамановской спектральной плотности имеют решающее значение во многих работах по симуляции межмолекулярной динамики в жидкости [15, 16]. Следует также добавить, что полосы в области 220 и 180  $cm^{-1}$  относятся к комбинационно-активным колебаниям метильной группы и нитрогруппы относительно плоскости молекул толуола и нитробензола [17]. Из рис. 1 видно, что лазерные импульсы длительностью 45 фс оказываются не способными эффективно возбуждать низкочастотные колебания молекул ацетонитрила в области 376  $cm^{-1}$  [13].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представлен анализ сверхбыстрой молекулярной динамики в жидкостях толуол  $C_7H_8$ , нитробензол  $C_6H_5NO_2$  и ацетонитрил  $C_2H_3N$  путем регистрации сверхбыстрого ОЭК, возбуждаемого нерезонансно лазерными импульсами длительностью 45 фс. Разделение вкладов в сигнал ОЭК, соответствующих разным механизмам наведенной анизотропии среды (электронный молекулярный отклик, ядерные колебательные и вращательные движения молекул), осуществляли на основе процедуры деконволюции с учетом корреляции между либрационным и ориентационным откли-



**Рис. 3.** Функции редуцированной рамановской спектральной плотности, полученные из анализа сигнала ОЭК жидкостей толуол  $C_7H_8$ , нитробензол  $C_6H_5NO_2$  и ацетонитрил  $C_2H_3N$ .

**Таблица 1.** Параметры молекулярной динамики, использованные для симуляции ориентационного отклика  $r(5)$ 

Среды	$A$	$\tau^{(1)}$ , пс	$\tau^{(2)}$ , пс	$\gamma^{(1)}$ , фс	$\gamma^{(2)}$ , фс	$\tau_{lib}$ , фс
Толуол, $C_7H_8$	0.25	4.5	0.6	72	240	300
Нитробензол, $C_6H_5NO_2$	0.25	20	0.9	54	180	320
Ацетонитрил, $C_2H_3N$	0.6	1.4	0.5	150	520	350

ками. Это позволило вычислить время нарастания ориентационного отклика и, таким образом, корректно определить редуцированный сигнал ОЭК и редуцированную рамановскую спектральную плотность  $T_{RSD}(\omega)$ , что и являлось основной целью настоящего исследования. Следует отметить, что низкочастотная компонента функции  $T_{RSD}(\omega)$  отражает информацию о локальной организации жидкости, в связи с чем точное определение данной спектральной компоненты носит фундаментальный характер и является важным шагом в понимании особенностей субпикосекундной межмолекулярной динамики в жидкости.

Экспериментальная часть исследования выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-32-00076, работа по моделированию откликов и теоретические расчеты выполнены при финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов № 18-52-00026, № 17-02-00701 и № 19-02-00569.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kinoshita S., Kai Y., Ariyoshi T., Shimada Y.* // Intern. 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., Никифоров В.Г.* Фемтосекундная лазерная спектроскопия, М.: Тривант, 2017. 402 с.
6. *Mc Morrow D.* // Opt. Commun. 1991. V. 86. P. 236.
7. *Mc Morrow D., Lotshaw W.T.* // Chem. Phys. Lett. 1990. V. 174. P. 85.
8. *Mc Morrow D., Lotshaw W.T.* // J. Phys. Chem. 1991. V. 95. P. 10395.
9. *Nikiforov V.G., Zharkov D.K., Shmelev A.G. et al.* // Appl. Phys. B. 2017. V. 123. P. 209.
10. *Никифоров В.Г., Сафиуллин Г.М., Шмелев А.Г. и др.* // Письма в ЖЭТФ. 2007. Т. 86. С. 757.
11. *Nikiforov V.G., Shmelev A.G., Safiullin G.M. et al.* // Chem. Phys. Lett. 2014. V. 592. P. 196.
12. *Nikiforov V.G., Zharkov D.K., Shmelev A.G. et al.* // Appl. Phys. B. 2017. V. 123. № 7. P. 209
13. *Никифоров В.Г., Лобков В.С., Самарцев В.В.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2018. Т. 82. № 8. С. 1108. *Nikiforov V.G., Lobkov V.S., Samartsev V.V.* // Bull. RAS: Phys. 2018. V. 82. No 8. P. 1004.
14. *Nikiforov V.G.* // Quantum Electron. 2013. V. 43. P. 177.
15. *Bender J.S., Fourkas J.T., Coasne B.* // J. Phys. Chem. B. 2017. V. 121. P. 11376.
16. *Lynden-Bell R.M., Xue L., Tamas G., Quitevis E. L.* // J. Chem. Phys. 2014. V. 141. Art. no. 044506.
17. *Jaye A.A., Hunt N.T., Meech S.R.* // Langmuir. 2005. V. 21. P. 1238.