

УДК 535.33:66.085.2

## К ВОПРОСУ ОБ ОПТИЧЕСКОМ КОНТРОЛЕ АНИЗОТРОПИИ МОЛЕКУЛ В ЖИДКОСТИ: ОРИЕНТАЦИОННАЯ АНИЗОТРОПИЯ

*А.Г. Шмелев, А.В. Леонтьев, В.Г. Никифоров,  
Г.М. Сафиуллин, В.С. Лобков*

### Аннотация

Экспериментально демонстрируется оптический контроль ориентационной анизотропии молекул N,N-диметилформамида в жидкости при комнатной температуре. Для реализации управления анизотропией используется нерезонансное возбуждение среды последовательностью из двух линейно поляризованных лазерных импульсов длительностью 60 фс. Зондирование нестационарной анизотропии проводится третьим импульсом с помощью регистрации сверхбыстрого оптического эффекта Керра с применением оптического гетеродинамирования и синхронного детектирования. Показано, что с помощью задержки между накачивающими импульсами и угла между направлениями их линейных поляризаций достигается контроль анизотропии молекул в субпикосекундном диапазоне.

**Ключевые слова:** фемтосекундная спектроскопия, времяразрешённая спектроскопия, оптический эффект Керра, N,N-диметилформамид, управление ориентационной анизотропией, селективная спектроскопия.

### Введение

Оптический контроль молекулярной динамики в настоящее время является предметом интенсивных теоретических и экспериментальных исследований. Во многом это связано с бурным развитием доступной лазерной техники, позволяющей использовать сверхкороткие лазерные импульсы в широком спектральном диапазоне [1], что открывает новые возможности для фундаментальных исследований когерентных свойств квантовых систем. Одним из методов таких исследований, основанных на классической схеме «накачивающий – пробный», является метод оптического контроля «накачивающий – накачивающий – пробный» или «накачивающий – подавляющий – пробный», где последовательность импульсов заданным образом воздействует на среду. Ключём к достижению определённого состояния среды является оптимизация параметров импульсной последовательности (длительности, интенсивности, частоты несущей импульса, поляризации и т. д. каждого импульса, а также задержки между импульсами) [2, 3]. В данной работе эта схема использована для демонстрации возможности управления ориентационной анизотропией молекул в жидкости в субпикосекундном диапазоне.

Эксперимент опирается на технику поляризационной нерезонансной времяразрешённой спектроскопии с регистрацией сверхбыстрого оптического эффекта Керра (ОКЕ) [4–6]. Суть эксперимента состоит в наведении линейно поляризованными накачивающими фемтосекундными импульсами нестационарной анизотропии жидкости. Спустя заданное время после накачивающих импульсов состояние среды зондируется слабым пробным импульсом. Регистрируемый в эксперименте сигнал обусловлен изменением поляризации пробного импульса на выходе из образца

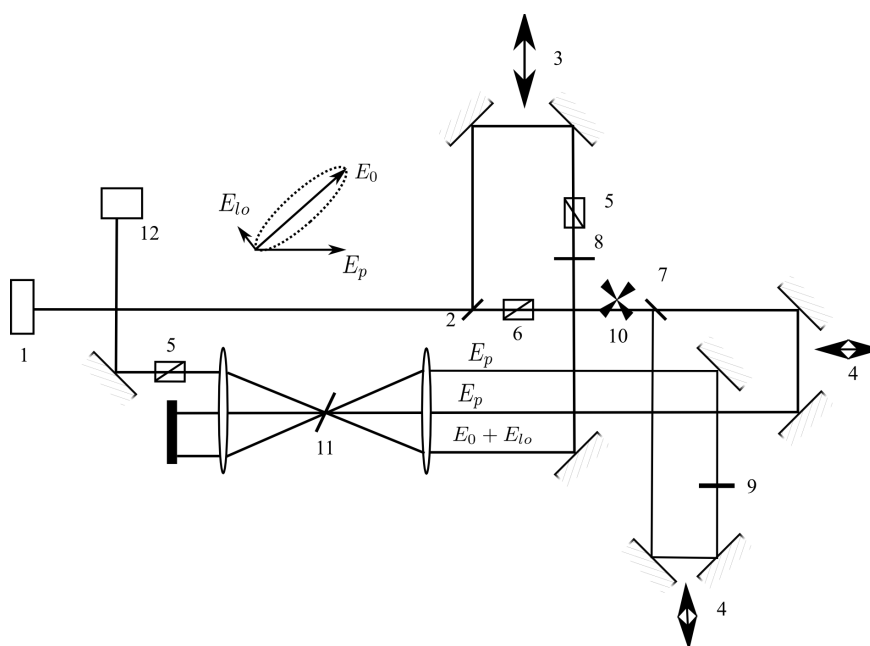


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 – фемтосекундный лазер, 2 – светоделитель, пропускание 80%, 3 – механизированная линия задержки (пробный луч), 4 – линии задержки (лучи накачки), 5 – скрещенные поляризаторы пробного луча, 6 – поляризатор лучей накачки, 7 – светоделитель, пропускание 50%, 8 – пластинка  $\lambda/4$ , 9 – пластинка  $\lambda/2$ , 10 – механический модулятор, 11 – образец, 12 – ФЭУ

и является результатом нелинейного отклика среды на действие накачивающих импульсов. Нелинейный отклик среды является суммой откликов низкочастотных комбинационно-активных колебательно-вращательных молекулярных мод, а также отклика электронной гиперполяризуемости [7–10].

Предметом главного интереса данной статьи является вращательный отклик молекул. Управление состоянием ориентационной анизотропии среды осуществлялось последовательностью из двух накачивающих линейно поляризованных импульсов длительностью 60 фс, а именно: состояние ориентаций молекул в жидкости контролировалось двумя варьируемыми в эксперименте параметрами: углом между линейными поляризациями накачивающих импульсов ( $0^\circ$  и  $90^\circ$ ) и задержкой между накачивающими импульсами. В качестве объекта исследования в эксперименте использовалась чистая жидкость N,N-диметилформаида  $((\text{CH}_3)_2\text{NCOH})$  при комнатной температуре. Выбор данной жидкости обусловлен следующими причинами. Диметилформаид прозрачен в области 800 нм, молекула  $(\text{CH}_3)_2\text{NCOH}$  обладает жёсткой планарной структурой с большим дипольным моментом и значительной анизотропией молекулярной поляризуемости. Эти свойства делают молекулу  $(\text{CH}_3)_2\text{NCOH}$  удобной моделью для исследования вращательной динамики в жидкости при наблюдении сверхбыстрого ОКЕ.

## 1. Эксперимент

Использованная в данной работе схема эксперимента приведена на рис. 1. Генератором фемтосекундных импульсов является Ti:Sa-лазер (Avesta LTD), накачиваемый второй гармоникой Nd:YAG лазера Finesse (Laser Quantum) мощностью

3.8 Вт с диодной накачкой. Средняя энергия импульсов длительностью 60 фс с несущей 780 нм составляла  $5 \cdot 10^{-9}$  Дж. В эксперименте измерялась относительная интенсивность пробного луча, 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.

Для подавления сигнала от поля локального осциллятора и шумов, связанных с ним, а также для подавления шумов, обусловленных несовершенством приёмного тракта, применялся метод синхронного детектирования с модуляцией на частоте  $\sim 1$  кГц. Как было отмечено выше, среда накачивалась двумя импульсами, с этой целью луч лазера разделялся делительными пластинами 2 и 7 на пробный луч (10%-ной мощности) и два накачивающих (первый накачивающий – 60%-ной, второй накачивающий – 30%-ной мощности). Второй накачивающий луч проходил через дополнительную линию задержки и пластинку  $\lambda/2$ , позволяющую поворачивать линейную поляризацию второго накачивающего импульса. Таким образом, используемая нами схема позволяет варьировать задержку между двумя накачивающими импульсами и угол между их линейными поляризациями ( $\alpha$ ). Накачивающие и пробный лучи сводились в образце после прохождения линзы с фокусным расстоянием 10 см. Угол сведения между первым и вторым накачивающими лучами и первым накачивающим и пробным импульсами составлял  $\sim 3^\circ \div 4^\circ$ . В качестве исследуемого образца использовалась прозрачная в области 800 нм чистая (дважды фильтрованная через фильтр с размером пор 0.02 мкм) жидкость диметилформамида, помещенная в кварцевую кювету.

## 2. Результаты и обсуждение

На рис. 2 и 3 показаны сигналы ОКЕ при двухимпульсном возбуждении. Сначала на среду действует первый импульс накачки (что соответствует нулевой задержке между первым накачивающим и пробным импульсами), затем спустя заданное время (100 и 870 фс) действует второй накачивающий импульс. Интенсивность первого накачивающего импульса в два раза превышает интенсивность второго импульса. Эти рисунки показывают, что сигнал ОКЕ очень сильно зависит от параметров второго накачивающего импульса. Вторым импульс в зависимости от угла  $\alpha$  может быть как усиливающим ( $\alpha = 0^\circ$ ), так и подавляющим ( $\alpha = 90^\circ$ ) сигнал ОКЕ по сравнению с сигналом ОКЕ с одноимпульсным возбуждением, причём этот эффект проявляется на любых задержках между первым и вторым накачивающими импульсами.

Поскольку за 250 фс происходит полная релаксация откликов внутримолекулярных колебаний и молекулярных либраций, анизотропия поляризуемости среды спустя 0.5 пс после действия второго накачивающего импульса обусловлена исключительно ориентационной анизотропией молекул в жидкости. Это позволяет говорить о том, что в зависимости от угла  $\alpha$  второй импульс усиливает или подавляет ориентационную анизотропию молекул, наведённую первым импульсом.

Механизм усиления ориентационной анизотропии состоит в том, что второй накачивающий импульс, при  $\alpha = 0^\circ$  поворачивает молекулы в среде в том же направлении, что и первый. Это приводит к дополнительной ориентации молекул во время действия второго импульса и к возрастанию сигнала ОКЕ. Следует отметить, что данные экспериментальные результаты подтверждают выводы работы [11], касающиеся возможности усиления ориентационной анизотропии молекул

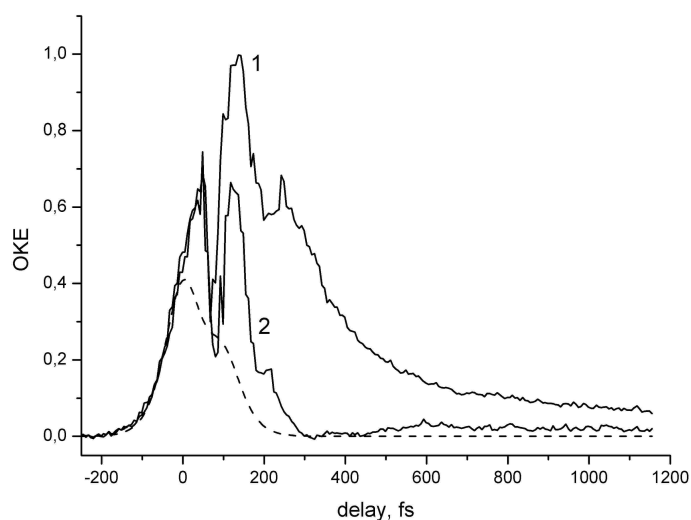


Рис. 2. Сигнал сверхбыстрого ОЭЖ в жидкости диметилформаида. Задержка между накачивающими импульсами 100 фс. Сплошным пронумерованным линиям соответствуют параметры: (1)  $\alpha = 0^\circ$ , (2)  $\alpha = 90^\circ$ . Пунктирная линия – автокорреляционная функция накачивающих импульсов

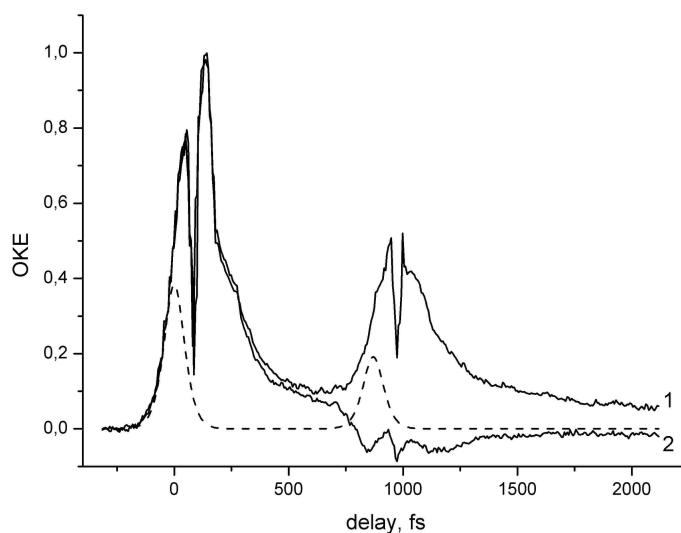


Рис. 3. Сигнал сверхбыстрого ОЭЖ в жидкости диметилформаида. Задержка между накачивающими импульсами 870 фс. Сплошным пронумерованным линиям соответствуют параметры: (1)  $\alpha = 0^\circ$ , (2)  $\alpha = 90^\circ$ . Пунктирная линия – автокорреляционная функция накачивающих импульсов

в жидкости вторым накачивающим импульсом.

Механизм подавления ориентационной анизотропии состоит в том, что действие на среду второго накачивающего импульса при  $\alpha = 90^\circ$  поворачивает молекулы в обратном направлении относительно поворота молекул под действием первого накачивающего импульса. В этом случае действие второго импульса уменьшает ориентационную анизотропию жидкости, наведённую первым импульсом, что, со-

ответственно, приводит к уменьшению сигнала сверхбыстрого ОКЕ.

Следует также отметить, что теоретический анализ [11] указывает на возможность реализации селективной спектроскопии колебательно-вращательных движений молекул в жидкости с помощью многоимпульсного возбуждения в экспериментах с регистрацией ОКЕ. Мы считаем, что оптический контроль, основанный на схеме рис. 1, позволяющей манипулировать задержкой между накачивающими импульсами и углом между их линейными поляризациями, может быть также использован для селективной спектроскопии молекулярной динамики в жидкости.

### Выводы

Главным результатом представленной работы является экспериментальная демонстрация оптического контроля макроскопической анизотропии, связанной с вращательной ориентацией молекул в чистой жидкости диметилформамида на основе двухимпульсной накачивающей последовательности в эксперименте с регистрацией сверхбыстрого оптического эффекта Керра. В представленной нами схеме эксперимента на рис. 1 параметрами, которые позволяют управлять ориентационной анизотропией молекул в субпикосекундном диапазоне, являются задержка между накачивающими импульсами и угол между направлениями их линейных поляризаций. Мы также полагаем, что оптический контроль, основанный на схеме рис. 1 может быть использован для селективной спектроскопии молекулярной динамики в жидкости.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 06-02-16491) и Ведущей научной школы НШ-6213.2006.2.

### Summary

*A.G. Shmelev, A.V. Leontiev, V.G. Nikiforov, G.M. Safiullin, V.S. Lobkov.* About Optical Control on Anisotropy of the Molecules in a Liquid: Orientational Anisotropy.

The control on the orientational anisotropy of molecules in pure N,N-dimethylformamide at room temperature is demonstrated experimentally. To accomplish the optical control, the medium is non-resonantly excited with two successive linearly polarized laser pulses with a duration of 60 fs. The state of transient anisotropy is probed with the third pulse with the help of registering ultrafast optical Kerr effect using optical heterodyne technique and lock-in detector. The variations in the two parameters, the delay time between two pump pulses and the polarization angle between the directions of the pump pulses, are shown to ensure the control on the orientational anisotropy of the molecules in the subpicosecond region.

**Key words:** femtosecond spectroscopy, time-resolved spectroscopy, optical Kerr effect, N,N-dimethylformamide, control on orientational anisotropy, selective spectroscopy.

### Литература

1. *Steinmeyer G.* A review of ultrafast optics and optoelectronics // J. Opt. A: Pure Appl. Opt. – 2003. – V. 5, No 1. – P. R1–R15.
2. *Potter E.D., Herek J.L., Pedersen S., Liu Q., Zewail A.H.* Femtosecond laser control of a chemical reaction // Nature. – 1992. – V. 355. – P. 66–68.
3. *Herek J.L., Materny A., Zewail A.H.* Femtosecond control of an elementary unimolecular reaction from the transition-state region // Chem. Phys. Lett. – 1994. – V. 228. – P. 15–25.
4. *McMorrow D., Lotshaw W.T., Kenney-Wallace G.A.* Femtosecond Optical Kerr Studies on the origin of the nonlinear responses in simple liquids // IEEE J. Quantum Electronics. – 1988. – V. 24. – P. 443–454.

5. *Ruhman S., Joly A.G., Kohler B., Williams L.R.* Intramolecular and intermolecular dynamics in molecular liquids through femtosecond time-resolved impulsive stimulated scattering // *Rev. Phys. Appl.* – 1987. – V. 22. – P. 1717–1725.
6. *Righini R.* Ultrafast optical Kerr effect in liquids and solids // *Science.* – 1993. – V. 262. – P. 1389–1390.
7. *Yan Y.J., Mukamel S.* Femtosecond pump-probe spectroscopy of polyatomic molecules in condensed phases // *Phys. Rev. A.* – 1990. – V. 41. – P. 6485–6504.
8. *Tanimura Y., Mukamel S.* Real-time path-integral approach to quantum coherence and dephasing in nonadiabatic transitions and nonlinear optical response // *Phys. Rev. E.* – 1993. – V. 47. – P. 118–136.
9. *Steffen T., Fourkas J.T., Duppen K.* Time resolved four- and six-wave mixing in liquids. I. Theory // *J. Chem. Phys.* – 1996. – V. 105, No 17. – P. 7364–7382.
10. *Machida M., Kato T., Fujimura Y.* Intra- and inter-molecular modes reflected in femtosecond time-resolved optical heterodyne-detected optical Kerr effect signal of molecules in liquids // *Journal of Molecular Structure.* – 1996. – V. 379. – P. 189–195.
11. *Моисеев С.А., Никифоров В.Г.* Селективная фемтосекундная спектроскопия молекул в многоимпульсной технике наблюдения оптического эффекта Керра // *Квантовая электроника.* – 2004. – Т. 34. – С. 1077–1082.

Поступила в редакцию  
01.02.08

---

**Шмелев Артемий Геннадьевич** – аспирант Казанского физико-технического института им. Е.К. Завойского КазНЦ РАН.

E-mail: [sgartjom@gmail.com](mailto:sgartjom@gmail.com)

**Леонтьев Андрей Владимирович** – аспирант Казанского физико-технического института им. Е.К. Завойского КазНЦ РАН.

**Никифоров Виктор Геннадьевич** – кандидат физико-математических наук, лаборатория молекулярной фотохимии Казанского физико-технического института им. Е.К. Завойского КазНЦ РАН.

**Сафиуллин Георгий Маратович** – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории молекулярной фотохимии Казанского физико-технического института им. Е.К. Завойского КазНЦ РАН.

**Лобков Владимир Сергеевич** – кандидат физико-математических наук, заместитель заведующего лабораторией молекулярной фотохимии Казанского физико-технического института им. Е.К. Завойского КазНЦ РАН.