

# Оптический контроль ориентационной анизотропии молекул в жидкости

В. Г. Никифоров<sup>1)</sup>, Г. М. Сафиуллин, А. Г. Шмелев, А. В. Леонтьев, В. С. Лобков

Казанский физико-технический институт КНЦ РАН, 420029 Казань, Россия

Поступила в редакцию 15 октября 2007 г.

Экспериментально демонстрируется управление ориентационной анизотропией молекул в чистой жидкости ортодихлорбензола  $C_6H_4Cl_2$  при комнатной температуре. Для реализации оптического контроля используется нерезонансное возбуждение среды последовательностью из двух линейно поляризованных лазерных импульсов длительностью 60 фс. Зондирование состояния нестационарной анизотропии жидкости проводится третьим импульсом путем регистрации сверхбыстрого оптического эффекта Керра с применением оптического гетеродинамирования и синхронного детектирования. Показано, что с помощью двух параметров (задержки между накачивающими импульсами и угла между направлениями линейных поляризаций накачивающих импульсов) достигается контроль ориентационной анизотропии молекул в субпикосекундном диапазоне.

PACS: 42.62.Fi, 42.65.–k

**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]. На основе данной техники оптический контроль применяется в таких перспективных направлениях как управление ходом химических реакций [2–5] и манипулирование состояниями квантовой системы для реализации процессов квантовой информатики [6]. Помимо этого оптический контроль важен для фундаментальных исследований когерентных свойств квантовых систем.

Один из методов оптического контроля основывается на схеме “накачивающий – накачивающий – пробный импульсы” или “накачивающий – подавляющий – пробный импульсы”, где последовательность импульсов заданным образом воздействует на среду. Ключом к достижению определенного состояния среды является оптимизация параметров импульсной последовательности (длительности, интенсивности, несущей частоты и т.д. каждого импульса, а также задержки между импульсами) [7, 8]. В настоящей работе данная схема использована для демонстрации возможности управления ориентационной анизотропией молекул в жидкости в субпикосекундном диапазоне. Эксперимент опирается на технику поляризационной нерезонансной время-разрешенной спектроскопии с регистраци-

ей сверхбыстрого оптического эффекта Керра (ОКЕ) [9–12]. 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 и является результатом нелинейного отклика среды на действие накачивающих импульсов. Нелинейный отклик среды формируется за счет откликов низкочастотных комбинационно-активных колебательно-вращательных молекулярных мод, а также отклика электронной гиперполяризуемости молекул [13–16].

Предметом главного интереса является вращательный отклик молекул, который регистрируется в результате ориентационной анизотропии молекул в жидкости, наведенной накачивающими импульсами. 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: 1) углом между линейными поляризациями накачивающих импульсов ( $0^\circ$  и  $90^\circ$ ) и 2) задержкой между накачивающими импульсами. В качестве объекта исследования в эксперименте использовалась чистая жидкость ортодихлорбензола  $C_6H_4Cl_2$  при комнатной температуре, результаты исследования традиционного сверхбыстрого ОКЕ которой представле-

<sup>1)</sup>e-mail: vgnik@mail.ru



функции импульсов. Согласно [17], отклики внутримолекулярных колебаний и молекулярных либраций в чистой жидкости ортодихлорбензола полностью затухают в диапазоне до 1 пс. Релаксация ориентационной анизотропии жидкости происходит по механизму вращательной диффузии и соответствует экспоненциальному спаду со временем релаксации 2.2 пс. На рис.2 видно, что спустя 700 фс после действия накачивающего импульса анизотропия поляризуемости среды обусловлена главным образом ориентационной анизотропией молекул в жидкости.

На рис.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 (240, 370, 780 и 1030 фс) действует второй накачивающий импульс. Интенсивность первого накачивающего импульса в два раза превышает интенсивность второго импульса. На рис.3 линией 1 показаны сигналы ОКЕ от накачивающих импульсов с углом  $\alpha = 0^\circ$  между направлениями линейных поляризаций, линия 2 соответствует углу  $\alpha = 90^\circ$ .

Рис.3 демонстрирует, что сигнал ОКЕ очень сильно зависит от параметров второго накачивающего импульса. Второй импульс в зависимости от угла  $\alpha$  может быть как усиливающим, так и подавляющим сигнал ОКЕ по сравнению с сигналом ОКЕ с одноимпульсным возбуждением. Усиление при  $\alpha = 0^\circ$  или подавление при сигнала ОКЕ вторым импульсом происходит при любой положительной задержке между накачивающими импульсами. Таким образом, задержка и угол между поляризациями импульсов являются параметрами, позволяющими контролировать состояние анизотропии поляризуемости среды в эксперименте.

Поскольку за 700 фс происходит полная релаксация откликов внутримолекулярных колебаний и молекулярных либраций, анизотропия поляризуемости среды спустя 1 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, наведенную первым импульсом.

Механизм усиления ориентационной анизотропии состоит в том, что второй накачивающий импульс с  $\alpha = 0^\circ$  вращает 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. Отметим, что

экспериментальные результаты, представленные на рис.3, подтверждают выводы работы [18] по моделированию нерезонансного возбуждения среды накачивающими импульсами с  $\alpha = 0^\circ$ , касающиеся возможности усиления ориентационной анизотропии молекул в жидкости вторым накачивающим импульсом.

Механизм подавления ориентационной анизотропии состоит в том, что действие на среду второго накачивающего импульса с  $\alpha = 90^\circ$  вращает молекулы в обратном направлении относительно вращений молекул первым накачивающим импульсом. В этом случае действие второго импульса уменьшает ориентационную анизотропию жидкости, наведенную первым импульсом, что, соответственно, приводит к уменьшению сигнала сверхбыстрого ОКЕ. Для анализа молекулярной динамики, возбуждаемой импульсами с разными линейными поляризациями (случай  $\alpha = 90^\circ$ ), требуются дополнительные исследования по моделированию нелинейного оптического отклика среды пятого порядка. Важно отметить следующую особенность сверхбыстрого ОКЕ в жидкости ортодихлорбензола при двухимпульсном возбуждении с  $\alpha = 90^\circ$ . Действие второго накачивающего импульса сначала резко уменьшает сигнал сверхбыстрого ОКЕ (линия 2 на рис.3), при этом, если задержка второго накачивающего импульса составляет более 700 фс, после действия импульса наблюдается характерный пик длительностью порядка 500 фс, после импульсов с задержкой менее 700 фс такого пика не наблюдается.

Мы считаем, что качественное объяснение данного поведения анизотропии поляризуемости среды связано тем, что на временах до 700 фс в среде присутствует возбуждение внутримолекулярных колебаний и молекулярных либраций [17]. На рис.2 отмеченные молекулярные движения соответствуют области нарастания до 250 фс и резкому спаду до 700 фс, которые предшествуют области монотонного экспоненциального спада сигнала ОКЕ после 700 фс, обусловленного вращательной диффузией молекул. Второй накачивающий импульс с задержкой менее 700 фс взаимодействует с данными молекулярными движениями. При задержке между импульсами больше 700 фс в момент действия второго накачивающего импульса релаксация указанных молекулярных движений произошла, и второй накачивающий импульс, так же как и первый, снова инициирует эти движения. Более полное понимание особенностей молекулярной динамики в диапазоне до 700 фс при двухимпульсном возбуждении требует дополнительных детальных теоретических и экспериментальных исследований.

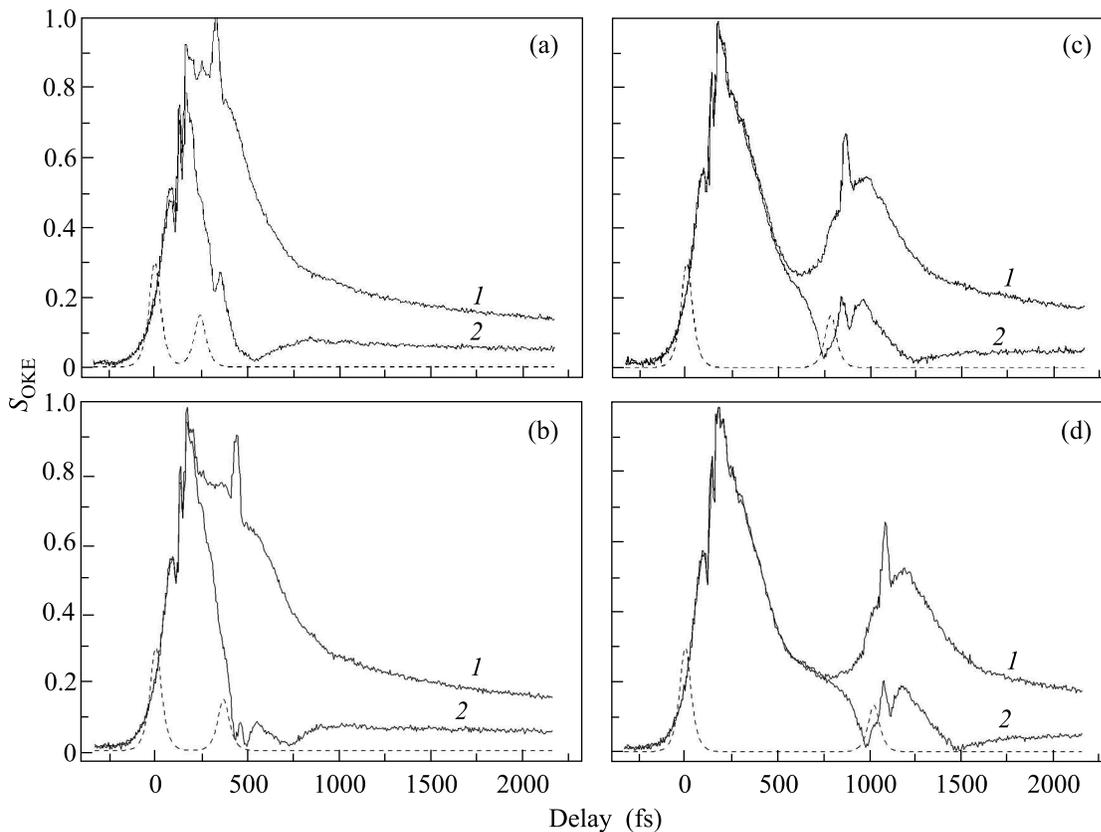


Рис.3. Сигнал сверхбыстрого ОКЕ в жидкости ортодихлорбензола при двухимпульсном возбуждении. Сплошная линия 1 – угол между линейными поляризациями накачивающих импульсов  $\alpha = 0^\circ$ , сплошная линия 2 – угол между линейными поляризациями накачивающих импульсов  $\alpha = 90^\circ$ , пунктирная линия – автокорреляционная функция накачивающих импульсов. Задержка между накачивающими импульсами соответствует: (a) – 240 фс, (b) – 370 фс, (c) – 780 фс, (d) – 1030 фс

Следует также отметить, что теоретический анализ [18] 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.

В заключение еще раз подчеркнем, что главный результат представленной работы заключается в экспериментальной демонстрации нерезонансного лазерного двухимпульсного контроля нестационарной ориентационной анизотропии поляризуемости чистой жидкости ортодихлорбензола в субпикосекундном диапазоне.

Работа поддержана грантами Российского фонда фундаментальных исследований # 06-02-16491 и Ведущей научной школы # НШ-6213,2006.2.

1. G. Steinmeyer, *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.* **5**, R1 (2003).
2. S. A. Rice, *Science* **258**, 412 (1992).
3. W. S. Warren, H. Rabitz, and M. Dahleh, *Science* **259**, 1581 (1993).
4. R. Bartels, S. Backus, E. Zeek et al., *Nature (London)* **406**, 164 (2000).
5. R. J. Levis, G. Menkir, and H. Rabitz, *Science* **292**, 709 (2001).
6. C. Williams and S. Clearwater, *Exploration in Quantum Computing*, Springer Verlag, New York, 1998.
7. E. D. Potter, J. L. Herek, S. Pedersen et al., *Nature (London)* **355**, 66 (1992).
8. J. L. Herek, A. Materny, and A. H. Zewail, *Chem. Phys. Lett.* **228**, 15 (1994).
9. D. McMorrow, W. T. Lotshaw, and G. A. Kenney-Wallace, *IEEE J. Quantum Electronics* **24**, 443 (1988).
10. W. T. Lotshaw, D. McMorrow, C. Kalpouzos et al., *Chem. Phys. Lett.* **150**, 138 (1988).
11. R. Ruhman, L. R. Williams, A. G. Joly et al., *J. Phys. Chem.* **91**, 2237 (1987).
12. R. Righin, *Science* **262**, 1389 (1993).

13. Y. J. Yan and S. Mukamel, *Phys. Rev. A* **41**, 6485 (1990).
14. Y. Tanimura and S. Mukamel, *Phys. Rev. E* **47**, 118 (1993).
15. T. Steffen, J. T. Fourkas, and K. Duppen, *J. Chem. Phys.* **105**, 7364 (1996).
16. M. Machida, T. Kato, and Y. Fujimura, *J. of Molecular Srtucture* **379**, 189 (1996).
17. V. S. Lobkov, S. A. Moiseev, V. G. Nikiforov et al., *Laser Phys.* **13**, 1138 (2003).
18. С. А. Моисеев, В. Г. Никифоров, *Квантовая Электроника* **34**, 1077 (2004).