

**В.Л. Добряков, к.ф.-м.н., доц.**

*Житомирський державний технологічний університет*

**П.П. Москвін, д.ф.-м.н., проф.**

*Житомирський державний технологічний університет*

**В.А. Романько, ст. викл.**

*Житомирський військовий інститут ім. С.П. Корольова*

### **Вплив нелінійних властивостей середовища на процес імпульсно-стимульованого вимушеного комбінаційного розсіювання в умовах фемтосекундного накачування**

*Розглянуто процеси імпульсно-стимульованого вимушеного комбінаційного розсіювання (іс-ВКР), що спостерігаються в фемтосекундних експериментах типу «збудження-зондування». Сигнал, що спостерігається експериментально, характеризується осцилюючою компонентою з частотою коливань, яку визначено внутрішньою молекулярною частотою коливань, збуджену фемтосекундним лазерним імпульсом. Знайдено нелінійний відгук модельної системи для процесів типу іс-ВКР в умовах фемтосекундного накачування: теоретично розрахована часова поведінка іс-ВКР сигналу, а також – частотна залежність амплітуди коливань, збуджених лазерним імпульсом із фемтосекундною тривалістю. Продемонстровано якісне узгодження з сигналом, що спостерігається експериментально, на прикладі молекули перилена. Передбачено спостереження коливального прояву комбінаційних частот для процесів іс-ВКР.*

**Ключові слова:** нелінійний відгук; спектр поглинання; комбінаційні частоти; спектр випромінювання (поглинання, емісії); спектральний діапазон; фемтосекундне зондування; характерний час релаксації.

Розробка сучасних оптоелектронних приладів припускає наявність інформації про енергетичний спектр коливальних та електронних збуджень. Саме такого роду дані визначають спектральний діапазон роботи випромінюючого або фотореєструючого елемента оптоелектронного приладу (лазера, фотоприймача). Необхідно також сказати, що дослідження оптичних властивостей середовищ, для яких нелінійні властивості є істотними, відкриває перспективи створення принципово нових приладів для сучасної оптоелектронної комутаційної та підсилювальної техніки.

Проблема розрахунку електронно-коливального спектру в складних системах вирішується в рамках різноманітних квантово-механічних аспектах. Найбільш корисним потрібно признати підхід, який враховує процеси імпульсно-стимульованого вимушеного комбінаційного розсіювання (іс-ВКР), що дозволяє отримувати кількісні дані про параметри спектрів різних нелінійних середовищ при інтенсивній зовнішній дії. Це квантово-механічне явище найбільш чітко проявляється в рамках так званої фемтосекундної спектроскопії, яка використовується для дослідження та сертифікації різноманітних наноструктурованих матеріалів. Саме нанометрові розміри субодиноць припускають, що мінімальний час релаксації збуджень належить фемтосекундному діапазону.

Мета роботи полягає в тому, щоб продемонструвати адекватність розробленої теорії тим явищам, що спостерігаються в фемтосекундних експериментах типу «збудження-зондування».

Робота пов'язана з можливою співпрацею в рамках проекту спостереження та пояснення когерентних явищ при збудженні молекулярних систем ультракороткими лазерними імпульсами в широкому спектральному діапазоні.

Нелінійні властивості рідин та газів останнім часом інтенсивно вивчаються [1–6]. Це обумовлено двома обставинами: по-перше, високою однорідністю і високою променевою стійкістю таких середовищ, і по-друге, значним підсиленням їх нелінійних властивостей при наявності оптичних резонансів. Їх домінуючий нелінійний відгук визначається членами третього порядку в ряду нелінійної сприйнятливості. На відміну від кристалів просторовий розмір цих середовищ фактично нічим не обмежений. Отже, в практичних застосуваннях можна використовувати більші довжини взаємодії, які дозволяють уникати високих інтенсивностей випромінювання, необхідних при роботі з відгуками третього порядку. Крім того, на рідини та гази не розповсюджуються ті обмеження щодо інтенсивності, які мають місце для твердих тіл внаслідок їх оптичного руйнування.

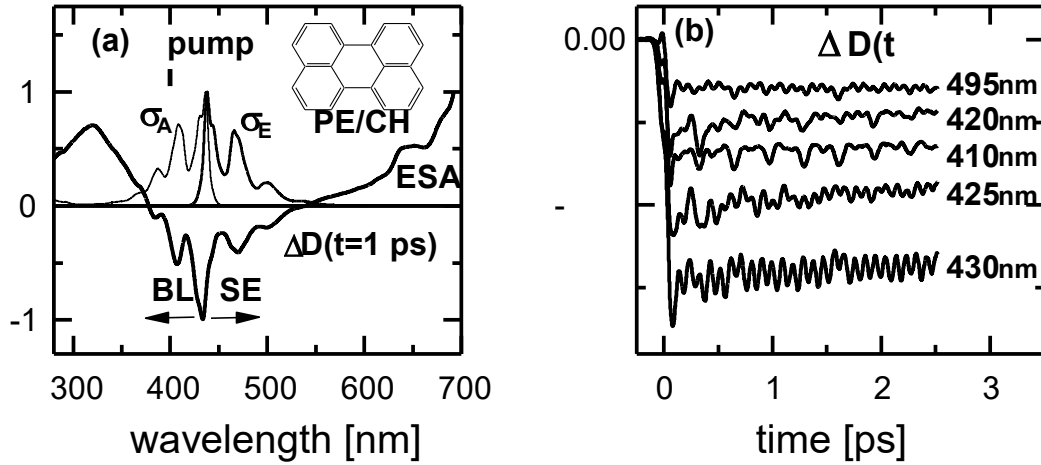
Розглянемо середовище, в якому відсутній центр інверсії, і яке опромінюється потужним лазерним імпульсом накачування (50 fs). Виникаючий при цьому нелінійний відгук середовища зондується з затримкою в часі слабким пробним сигналом та реєструється спектрографом [7–8]. За допомогою приладу отримується спектр результуючого сигналу, який залежить від часу затримки і по суті є Фур'є-образом нелінійного відгуку середовища третього порядку [1]:

$$P^{(3)}(\mathbf{r}, t) = \int dt_3 \int dt_2 \int dt_1 S^{(3)}(t_3, t_2, t_1) E(\mathbf{r}, t - t_3) E(\mathbf{r}, t - t_3 - t_2) E(\mathbf{r}, t - t_3 - t_2 - t_1) \quad (1)$$

результуючий сигнал знаходиться за формулою [1–2]:

$$\Delta D(\omega, t_d) = -2\omega \text{Im} \left( P^{(3)}(\omega, t_d) \right). \quad (2)$$

Нелінійний спектр поглинання при  $t_d = 1$  (пс) та спектри поглинання  $\sigma_A$  і емісії  $\sigma_E$  молекули перилена подані на рис. 1а. Часова поведінка результуючого сигналу для різних довжин хвиль зондування – на рисунку 1 б.



а) б)  
Рис. 1. (а) Нелінійний спектр поглинання при  $t_d = 1$  (пс) та спектри поглинання  $\sigma_A$  і емісії  $\sigma_E$  молекули перилена [8]. (б) Часова поведінка результуючого сигналу для різних довжин хвиль зондування [4]

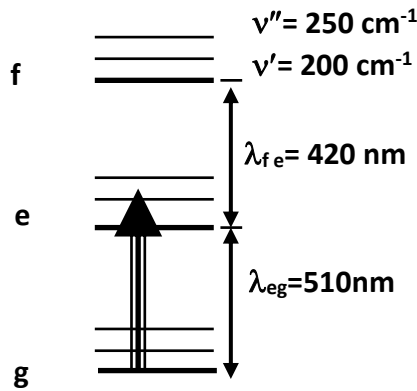


Рис. 2. Модельна 3-х електронна система

Далі розглянемо модельну 3-х електронну систему (рис. 2), яка містить по два молекулярні коливання щодо кожного з електронних рівнів:

Результуючий сигнал  $\Delta D(\omega, t_d)$  знаходимо за допомогою теорії збурень [1]. Для наочності, нехай при кожному електронному рівні є лише один з частотою коливання  $\omega_0$ . Тоді, з точністю до перестановок, існують лише наступні діаграми:

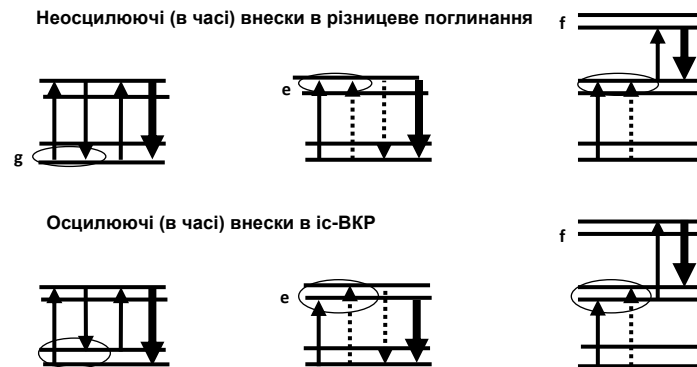


Рис. 3. Основні діаграми які, дають внески в нелінійний відгук

Перші три діаграми по суті є не осцилюючими (в часі) внесками  $\Delta D_0(\omega)$  в нелінійне різницеve поглинання, а три інші діаграми - осцилюючі (в часі) - саме і є внесками в іс-ВКР  $\Delta D_{\cos}(\omega) + \Delta D_{\sin}(\omega)$ . Очевидно, що для модельної системи таких діаграм буде значно більше.

У межі нескінченно короткого імпульсу накачування ( $\tau \rightarrow 0$ ) нелінійний сигнал  $\Delta D(\omega, t_d)$  має точний аналітичний вираз:

$$\Delta D(\omega, t_d) = \Delta D^0(\omega) + \sum_{m=1}^{\infty} \Delta D_c^{(m)}(\omega_2) \cos(m\omega_0 t_d) + \sum_{m=1}^{\infty} \Delta D_s^{(m)}(\omega_2) \sin(m\omega_0 t_d) \quad (3)$$

$$\Delta D^{(0)}(\omega) = -D_0 \sum_{v_1, v_2, v_3, v_4} FC(v_1, v_2, v_3, v_4) \times (2p(v_1)\delta_{v_3, v_2} + (p(v_1) + p(v_4))\delta_{v_1, v_4}) \times \sigma_{v_3 v_4}(\omega) \quad (4)$$

$$\Delta D_{\cos}^{(m)}(\omega) = -D_0 \sum_{v_1, v_2, v_3, v_4} FC(v_1, v_2, v_3, v_4) \times (2p(v_1)(\delta_{m, v_3 - v_2} + \delta_{m, v_2 - v_3}) + (p(v_1) + p(v_4)) \times (\delta_{m, v_1 - v_4} + \delta_{m, v_4 - v_1})) \times \sigma_{v_3 v_4}(\omega) \quad (5)$$

$$\Delta D_{\sin}^{(m)}(\omega) = -D_0 \sum_{v_1, v_2, v_3, v_4} FC(v_1, v_2, v_3, v_4) \times (2p(v_1)(\delta_{m, v_3 - v_2} + \delta_{m, v_2 - v_3}) + (p(v_1) + p(v_4)) \times (\delta_{m, v_1 - v_4} + \delta_{m, v_4 - v_1})) \times \theta_{v_3 v_4}(\omega) \quad (6)$$

У виразах (4-6) був введений Франк-Кондонівський інтеграл перекриття  $\langle g(v_1) | e(v_2) \rangle$  між хвильовими функціями основного,  $|\varphi_{g,v}\rangle \equiv |g(v)\rangle$ , і збудженого стану,  $|\varphi_{e,v}\rangle \equiv |e(v)\rangle$  з квантовим коливальним числом  $v$ .  $FC(v_1, v_2, v_3, v_4)$  – по суті є добутком дипольних матричних елементів для електронно-коливальних переходів, поданих на рисунку 3.

$$FC(v_1, v_2, v_3, v_4) = \langle g(v_1) | e(v_2) \rangle \langle g(v_1) | e(v_3) \rangle \langle g(v_4) | e(v_2) \rangle \langle g(v_4) | e(v_3) \rangle \quad (7)$$

Крім того, в виразах (4-6) були введені поглинаюча

$$\sigma_{v_3 v_4} = \frac{\pi\Gamma}{\pi} \times \frac{1}{(\tau(\omega - \Omega_{eg} - \omega_0(v_3 - v_4)))^2 + (\pi\Gamma)^2} \quad (8)$$

та дисперсійна частини

$$\theta_{v_3 v_4}(\omega) = \frac{1}{\pi} \times \frac{\tau(\omega - \Omega_{eg} - \omega_0(v_3 - v_4))}{(\tau(\omega - \Omega_{eg} - \omega_0(v_3 - v_4)))^2 + (\pi\Gamma)^2} \quad (9)$$

комплексного профілю Лоренца для електронно-коливального переходу  $\Omega_{eg}$  зі швидкістю згасання –  $\Gamma$  [9].

Константа, яку введено в виразах (4-6), визначається наступним чином:

$$D_0 = 2\omega\pi E_{pu}^2 / \hbar^3 \quad (10)$$

Тут –  $E_{pu}$  по суті є енергією імпульсу збудження.

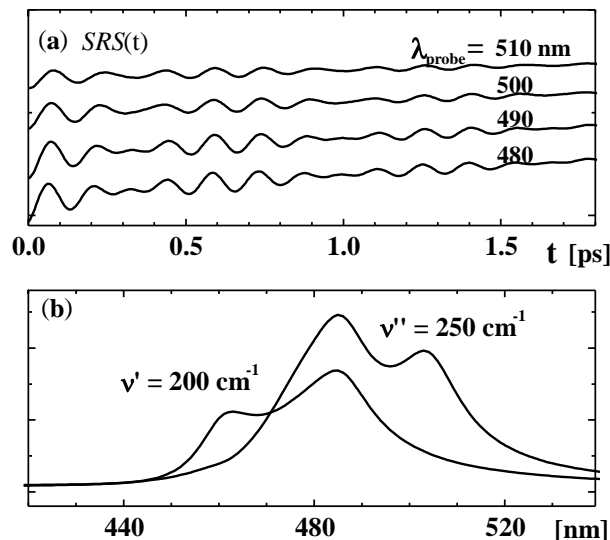


Рис. 4. Розрахований відгук модельної системи, поданої на рисунку 2 (а) – теоретично розрахована часова поведінка іс-ВКР сигналу; (б) – амплітуда коливань, збуджених фемтосекундним лазерним імпульсом

Підкреслимо, що неосцилююча частина сигналу (4) і косінусоїдальний внесок (5) в нього, множиться на поглинальний контур  $\sigma_{\nu_3\nu_4}(\omega)$ , проте – синусоїдальний вклад (6) множиться на дисперсійний профіль  $\theta_{\nu_3\nu_4}(\omega)$ . Таким чином, підсумовуючи сказане, спектральна форма іс-ВКР сигналу посилює між поглинальним та дисперсійним профілем.

Найбільш інформативні результати теоретичних розрахунків відображають наступні залежності, які подані на рисунку 4. Перша з них - це теоретично розрахована часова поведінка іс-ВКР сигналу, а друга – частотна залежність амплітуди коливань, збуджених лазерним імпульсом із фемтосекундною тривалістю.

#### Висновки:

Аналіз отриманих результатів дозволяє зробити наступні висновки стосовно поведінки середовища, що має нелінійні властивості. По-перше, розроблений математичний апарат дозволив проаналізувати внесок іс-ВКР в різниці спектри, що спостерігаються за механізмом «збудження – зондування» з фемтосекундною часовою роздільною здатністю і добре узгоджуються з експериментальними дослідженнями [ 10 -13]. По-друге, не менш важливим результатом слід вважати дані за розрахунками внеску іс-ВКР для модельної 3-х електронної системи, яка містить по два молекулярних коливання для кожного електронного рівня, щодо часової поведінки іс-ВКР сигналу та частотної залежності амплітуди коливань, збудженої лазерним імпульсом із фемтосекундною тривалістю.

Розроблена фізична модель може бути цікавою для прогнозування спектрів випромінювання (поглинання) різного роду оптичних середовищ сучасної оптоелектронної техніки, а отримані результати можуть бути використані при розробці нових технологій в областях, які пов'язані з обробкою матеріалів фемтосекундними імпульсами, з дією фемтосекундних електромагнітних імпульсів на речовину і, зокрема, на біологічні об'єкти та їхні молекулярні фрагменти, включаючи молекули ДНК.

#### Список використаної літератури:

1. Mukamel S. Principles of Nonlinear Optical Spectroscopy / S.Mukamel // Oxford University Press. – New York, 1995.
2. Zewail A.H. Femtochemistry: ultrafast dynamics of the chemical bond / A.H. Zewail // World Scientific. – Singapore, 1994.
3. Ruhman S. Time-resolved observations of coherent molecular vibrational motion and the general occurrence of impulsive stimulated scattering / S.Ruhman, A.G. Joly, K.A. Nelson // J. Chem. Phys. – 1987. – Vol. 8. – P. 6563.
4. Chesnoy J. Resonant impulsive-stimulated Raman scattering on malachite green / J.Chesnoy, A.Mokhtari // Phys. Rev. – 1988. – No. 38. – Pp. 35–66.
5. Yan Y.J. Femtosecond pump-probe spectroscopy of polyatomic molecules in condensed phases / Y.J. Yan, S.Mukamel // Phys. Rev. – 1990. – No. 41. – Pp. 64–85.
6. Добряков В.Л. Субрадіаційна структура стоксової (антистоксової) компоненти в умовах інтенсивної нерезонансної накачки дворівневої системи / В.Л. Добряков // Вісник ЖДТУ. – 2013. – № 3 (66). – С. 62–64.
7. Femtosecond spectroscopy of condensed phases with chirped supercontinuum probing / S.A. Kovalenko, A.L. Dobryakov, J.Ruthmann, N.P. Ernsting // Phys. Rev. – 1999. – No. 59. – Pp. 23–69.
8. Femtosecond pump supercontinuum-probe spectroscopy: optimized setup and signal analysis for single-shot spectral referencing / A.L. Dobryakov, S.A. Kovalenko, A.Weigel, J.L. Perez-Lustres, J.Lange, A.Müller, N.P. Ernsting // Rev. Sci. Instrum. – 2010. – No. 81.
9. Dobryakov A.L. Lineshapes for resonant impulsive stimulated Raman scattering with chirped pump and supercontinuum probe pulses / A.L. Dobryakov, N.P. Ernsting // Chem-Phys. – 2008. – No. 129. – Pp. 184–504.
10. Термодинамічне моделювання фазових рівноваг та Р-Т-Х діаграма стану системи Cd-Hg-Te / П.П. Москвін, А.А. Хоменко, Д.К. Верба, С.О. Прищепенко // Вісник ЖДТУ. – 2005. – № 1 (32). – С. 9.
11. Polard W.T. Analysis of Femtosecond Dynamic Absorption Spectra of Nonstationary States / W.T. Polard, R.A. Mathies // Annu. Rev. Chem. – 1992. – No. 43. – P. 497.
12. Direct Observation of the Femtosecond Excited-State cis-trans Isomerization in Bacteriorhodopsin / R.A. Mathies, C.H. Brito Cruz, W.T. Pollard, C.V. Shank // Science. – 1988. – No. 240. – P. 777.
13. Visualization of coherent nuclear motion in a membrane protein by femtosecond spectroscopy / M.H. Vos, F.Rappaport, J.C. Lambry, J.Breton, J.L. Martin // Nature. – 1993. – No. 363. – P. 320.
14. Real time observation of low frequency heme protein vibrations using femtosecond coherence spectroscopy / L.Zhu, P.Li, M.Huang, J.T. Sage, P.M. Champion // Phys. Rev. Lett. – 1994. – No. 72. – P. 301.

#### References:

1. Mukamel, S. (1995), «Principles of Nonlinear Optical Spectroscopy», Oxford University Press, New York.
2. Zewail, A.H. (1994), «Femtochemistry: ultrafast dynamics of the chemical bond», World Scientific, Singapore.
3. Ruhman, S., Joly, A.G. and Nelson, K.A. (1987), «Time-resolved observations of coherent molecular vibrational motion and the general occurrence of impulsive stimulated scattering», J. Chem. Phys., Vol. 8, P. 6563.
4. Chesnoy, J. and Mokhtari, A. (1988), «Resonant impulsive-stimulated Raman scattering on malachite green», Phys. Rev., No. 38, Pp. 35–66.
5. Yan, Y.J. and Mukamel, S. (1990), «Femtosecond pump-probe spectroscopy of polyatomic molecules in condensed phases», Phys. Rev., No. 41, pp. 64–85.

6. Dobryakov, V.L. (2013), «Subradiacijna struktura stoksovoi' (antystoksovoi') komponenty v umovah intensyvnoi' nerezonansnoi' nakachky dvorivnevoi' systemy», *Visnyk ZhDTU*, No. 3 (66), pp. 62–64.
7. Kovalenko, S.A., Dobryakov, A.L., Ruthmann, J. and Ernsting, N.P. (1999), «Femtosecond spectroscopy of condensed phases with chirped supercontinuum probing», *Phys. Rev.*, No. 59, pp. 23–69.
8. Dobryakov, A.L., Kovalenko, S.A., Weigel, A., Perez-Lustres, J.L., Lange, J., Müller, A. and Ernsting, N.P. (2010), «Femtosecond pump supercontinuum-probe spectroscopy: optimized setup and signal analysis for single-shot spectral referencing», *Rev. Sci. Instrum.*, No. 81.
9. Dobryakov, A.L. and Ernsting, N.P. (2008), «Lineshapes for resonant impulsive stimulated Raman scattering with chirped pump and supercontinuum probe pulses», *Chem-Phys.*, No. 129, pp. 184–504.
10. Moskvин, P.P., Homenko, A.A., Verba, D.K. and Pryshhenko, S.O. (2005), «Termodynamichne modeljuvannja fazovyh rivnovag ta P-T-X diagrama stanu systemy Cd-Hg-Te», *Visnyk ZhDTU*, No. 1 (32), P. 9.
11. Polard, W.T. and Mathies, R.A. (1992), «Analysis of Femtosecond Dynamic Absorption Spectra of Nonstationary States», *Annu. Rev. Chem.*, No. 43, P. 497.
12. Mathies, R.A., Brito Cruz, C.H., Pollard, W.T. and Shank, C.V. (1988), «Direct Observation of the Femtosecond Excited-State cis-trans Isomerization in Bacteriorhodopsin», *Science*, No. 240, P. 777.
13. Vos, M.H., Rappaport, F., Lambry, J.C., Breton, J. and Martin, J.L. (1993), «Visualization of coherent nuclear motion in a membrane protein by femtosecond spectroscopy», *Nature*, No. 363, P. 320.
14. Zhu, L., Li, P., Huang, M., Sage, J.T. and Champion, P.M. (1994), «Real time observation of low frequency heme protein vibrations using femtosecond coherence spectroscopy», *Phys. Rev. Lett.*, No. 72, P. 301.

**Добряков Володимир Львович** – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри фізики та вищої математики Житомирського державного технологічного університету.

Наукові інтереси:

- нелінійна оптика;
- теоретична фізика.

**Москвін Павло Петрович** – доктор фізико-математичних наук, професор кафедри фізики та вищої математики Житомирського державного технологічного університету, завідувач кафедри.

Наукові інтереси:

- термодинаміка складних систем;
- матеріалознавство;
- обчислювальні методи аналізу.

**Романько Вадим Анатолійович** – старший викладач кафедри № 7 Житомирського військового інституту ім. С.П. Корольова.

Наукові інтереси:

- нелінійна оптика;
- квантова механіка;
- загальна теорія відносності.

Стаття надійшла до редакції 18.10.2017.